Über die Temperaturkonzentrationsdiagramme des Kohlenstoffes mit Mangan, Nickel und Eisen.

Von der Königl. Techn. Hochschule zu Danzig

zur

Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs

genehmigte Dissertation

vorgelegt

von

Dipl.-Ing. **Walter Bormann**
aus Dresden.

JAN 25 1916
UNIVERSITY OF ILLINOIS LIBRARY

Referent: Prof. Dr. **Otto Ruff.**
Korreferent: Prof. Dr. **Hans von Wartenberg.**

Tag der Promotion: 2. Januar 1914.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig und Hamburg
1914.

Erscheint im Zusammenhang in den Forschungsarbeiten auf dem Gebiete des Ingenieurwesens herausgegeben vom Verein Deutscher Ingenieure und in Einzelabhandlungen in der Zeitschrift für anorganische Chemie.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

10 Apr 16 - C.A.
669
B643u

Meinem lieben Vater

in herzlichster Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2016 with funding from
University of Illinois Urbana-Champaign

https://archive.org/details/uberdietemperatu00borm

Inhaltsübersicht.

		Seite
I.	Allgemeine Einleitung	7
II.	Beschreibung der Arbeitsmethoden und der Apparatur	8
1.	Temperaturmessung	8
	a) Mit dem Thermoelement	8
	b) Mit dem Wannerpyrometer	11
2.	Der benutzte elektrische Ofen und der Einbau in denselben zur Aufnahme von Abkühlungskurven und zum Abschrecken von Schmelzen	12
3.	Versuchsgang bei der Aufnahme der Abkühlungskurven für das System Nickel-Kohlenstoff	14
4.	Reinigen der Reguli und Analyse derselben	15
5.	Bestimmung der Löslichkeit von Kohlenstoff in den verschiedenen Schmelzen	16
6.	Bestimmung der Siedetemperatur	17
	a) Der an Kohlenstoff gesättigten Metall-Kohlenstofflösung	17
	b) Der reinen Metalle	19
7.	Untersuchung der Zusammensetzung des Dampfes der an Kohlenstoff gesättigten Metalle	20
	a) Beschreibung der verwendeten Tiegel und Apparatur	20
	b) Gang eines sogen. „Verdampfversuches	21
	c) Die beiden Verfahren der Berechnung der Versuchsresultate	23
III.	Ausführung der Versuche im einzelnen und Ergebnis derselben	24
1.	Mangan und Kohlenstoff	24
	a) Löslichkeit des Kohlenstoffes in flüssigem Mangan ($D\ Y$ im Diagramm)	24
	b) Siedetemperatur einer an Kohlenstoff gesättigten Mangan-Kohlenstofflösung ($Z\ Y$)	26
	c) Siedetemperatur des reinen Mangans (X)	27
	d) Zusammensetzung des Dampfes einer siedenden an Kohlenstoff gesättigten Manganlösung (Z)	27
	e) Das Diagramm	29
2.	Nickel und Kohlenstoff	30
	a) Grenzlinie zwischen dem Gebiet der reinen Schmelze und dem der Schmelze und Mischkristalle ($A\ B$ im Diagramm)	30
	b) Nachprüfung des Verlaufs der von Ruff und Martin erhaltenen Kurve $B\ DY$	34

Seite

c) Siedetemperatur einer an Kohlenstoff gesättigten Nickel-Kohlenstofflösung ($Z\,Y$) 34
d) Siedetemperatur des reinen Nickels (X) 35
e) Zusammensetzung des Dampfes einer siedenden an Kohlenstoff gesättigten Nickellösung (Z) 35
f) Das Diagramm 37
3. Eisen und Kohlenstoff 38
a) Verlauf von $B\,D\,H\,Y$ im Diagramm des Eisen-Kohlenstoffsystems 38
b) Siedetemperatur einer an Kohlenstoff gesättigten Eisen-Kohlenstofflösung ($Z\,Y$) 39
c) Siedetemperatur des reinen Eisens (X) 40
d) Zusammensetzung des Dampfes einer siedenden an Kohlenstoff gesättigten Eisenlösung (Z) 41
e) Das Diagramm 43
IV. Zusammenfassung der Resultate der Arbeit 45

Verzeichnis der Diagramme und Skizzen. (S. 47—54.)

Diagramm 1. System Mangan-Kohlenstoff.
„ 2. System Nickel-Kohlenstoff.
„ 2a. System Nickel-Kohlenstoff (Teildiagramm).
„ 3. System Eisen-Kohlenstoff.

Skizze I. Thermoelement und Apparatur zur Konstanthaltung der Enden des Thermoelementes auf 100°.
„ II. Kohlerohrwiderstandsofen.
„ III. Einbau in den Ofen zur Aufnahme von Abkühlungskurven und zum Abschrecken von Schmelzen.
„ IV. Tiegel und Einbau desselben in das Heizrohr des Ofens für die Verdampfungsversuche.

I. Allgemeine Einleitung.

In den letzten Jahren sind eine Reihe von Arbeiten über einzelne Teile der Temperaturkonzentrationsdiagramme des Mangans, Nickels und Eisens mit Kohlenstoff veröffentlicht worden. Die Aufgabe dieser Arbeit war, das Ergebnis jener nach Möglichkeit zu ergänzen und vorhandene Widersprüche so weit wie möglich zu beseitigen, um die vorliegenden Teildiagramme zu einheitlichen Diagrammen vereinigen zu können.

Der Diskussion über das System Mangan-Kohlenstoff lag die Arbeit von Stadeler[1] zugrunde; derjenigen über das Nickel-Kohlenstoffsystem die Arbeiten von Friedrich und Leroux[2] und von Ruff und Martin[3]; derjenigen über das Eisen-Kohlenstoffsystem die Arbeiten von Ruff und Goecke[4] und von Ruff[5], zusammen mit den Äußerungen dazu von Smits[6], Wittorf[7] und Heyn.[8]

Mangan-Kohlenstoff: Durch die Arbeit von Stadeler war bis jetzt nur der Verlauf der Linie *ABD* im Zustandsdiagramm (vgl. Diagramm Nr. 1 dieser Arbeit), der Grenzlinie zwischen dem Gebiet der reinen Schmelze und dem der Schmelze mit Mischkristallen sichergestellt worden. Es war somit noch die Löslichkeit von

---

[1] Stadeler, *Metallurgie* 5, 260.

[2] Friedrich und Leroux, *Metallurgie* 7, 10.

[3] Ruff und Martin, *Metallurgie* 9, 143.

[4] Ruff und Goecke, *Metallurgie* 8, Heft 14, S. 417.

[5] Ruff, *Metallurgie* 8, Heft 15 u. 16, S. 1.

[6] Smits, *Z. f. Elektrochem.* 18 (1912), Heft 2, S. 51.

[7] Wittorf, *Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges.*, Teil 43, Heft 3, S. 505; 1911, Heft 9, S. 1613.

[8] Heyn, Mitteil. d. Int. Verb. f. Materialprüf. d. Techn. 1912, Bd. 2, Nr. 11, S. 1.

Kohlenstoff in Mangan jenseits D festzustellen, und die Lage der Punkte X, Y und Z zu finden, wenn man — der Bezeichnungsweise im Eisen-Kohlenstoffsystem folgend — den Punkt der Verdampfung des reinen Nickels X, denjenigen der an Kohlenstoff gesättigten Nickel-Kohlenstofflösung bei der Temperatur des Siedens Y und die Zusammensetzung des Dampfes selbst Z nennt.

Nickel-Kohlenstoff: Hier war die Aufgabe zu lösen, die von Friedrich und Leroux aufgestellte Kurve AB im Zustandsdiagramm (vgl. Diagramm Nr. 2 u. 2a dieser Arbeit) mit der Kurve BDY von Ruff und Martin zu verbinden. Die Lösung setzte insofern eine Nachprüfung der von Friedrich und Leroux ermittelten Punkte des Nickel-Kohlenstoffdiagramms voraus, als sich übersehen ließ, daß eine Verbindung in der gegenwärtigen Form der Kurvenzüge ausgeschlossen war. Ferner galt es auch hier, die Lage der Punkte X, Y und Z festzulegen.

Bei dem Eisen-Kohlenstoffsystem mußte der Verlauf der Kurve $BDHY$ (vgl. Diagramm Nr. 3 dieser Arbeit) einer nochmaligen Nachprüfung unterzogen, sowie die Lage von X, Y und Z sichergestellt werden.

II. Beschreibung der Arbeitsmethoden und der Apparatur.

1. Temperaturmessung.

a) Mit dem Thermoelement.

Temperaturen bis zu 1500° wurden mit einem Thermoelement, darüber hinaus mit einem Wannerpyrometer gemessen, da keine gasdichten Schutzrohre zu erhalten waren, die über 1500° etwa eine Stunde lang standgehalten hätten.

Die Voltzahl des Thermoelementes wurde mit dem Lindeckschen Kompensationsapparat[1] bestimmt, der bequem gestattet, alle halben Minuten die elektromotorische Kraft des Thermoelementes zu kompensieren. Die gesuchte elektromotorische Kraft e des Thermoelementes war gleich $w \cdot i$, wenn i die abgelesene Milliampèrezahl am Milliampèremeter des Kompensationsapparates war. Der feste Abzweigwiderstand des Kompensationsapparates betrug während der ganzen Versuche $w = 0.125$ Ohm.

Die beiden Enden des Thermoelementes wurden durch siedendes Wasser konstant auf 100° gehalten; dies geschah in einem kleinen

[1] *Zeitschr. f. Instrumentenk.* 1900 (Oktober).

Apparat[1] aus Glas, der im wesentlichen aus einem weithalsigen Glaskolben bestand, in den ein zylindrischer Glaseinsatz hineinragte, der nach unten zu bis auf eine kleine Öffnung geschlossen war. In diesem Glaseinsatz befand sich ein Reagenzrohr, welches die beiden Enden des Thermoelementes umhüllte. Die Drähte des Thermoelementes und die daran angeschweißten Kupferdrähte waren durch dünne Glasröhren voneinander isoliert. Der Glaskolben war bis zur Hälfte mit Wasser gefüllt und wurde durch einen Siebbrenner erhitzt. Die Wasserdämpfe gelangten nun erst an den Glaseinsatz, durch dessen untere Öffnung an das Reagenzrohr und dann weiter hinauf in den weiten Hals des Glaskolbens; daselbst war ein seitliches Rohr angebracht, welches zu einem kleinen Wasserkühler führte, der dafür sorgte, daß die in den oberen Teil des Glaskolbens gelangenden Wasserdämpfe sich kondensierten und durch ein Glasrohr zurück in den Kolben flossen. Die Enden des Thermoelementes blieben unbenetzt. Das Wasser wurde vor jedem Versuch erneuert, ebenso die Siedesteinchen. Ein Versuch mit einem Thermometer, das an die Stelle, an welcher sich sonst die Thermoelementenden befanden, gebracht wurde, zeigte beim Sieden des Wassers 100° an.

Die Enden des Thermoelementes wurden auf 100° konstant gehalten und nicht, wie wohl sonst üblich, durch schmelzendes Eis auf 0°, weil sich bei der längeren Dauer eines Versuches die Temperatur von 100° bequemer konstant halten läßt, als 0°.

Das von Heraeus-Hanau gelieferte Thermoelement war bei einer Temperatur von 20° geeicht; es wurden deshalb zu allen ermittelten Temperaturen noch 80° hinzugezählt.

Die Nullpunktkorrektur des Milliampèremeters des Kompensationsapparates betrug + 0.3°. Es wurden nun für 20, 25, 30, 35 . . . . 65 und 70, 71, 72, 73 . . . . 130 Milliampère die dazugehörigen elektromotorischen Kräfte des Thermoelementes ($e = w$ [fester Abzweigwiderstand 0.125] $\times i$ [abgelesene Milliampère]) berechnet, korrigiert (80° Kaltlötstellenkorrektur) und die erhaltenen Werte in einer Tabelle vereinigt, so daß für jedes abgelesene Milliampère sofort die betreffende Temperatur entnommen werden konnte; Zehntelmilliampère wurden durch Interpolation gefunden.

Beispiel für eine Temperaturbestimmung mit dem Kompensationsapparat.

Am Milliampèremeter des Kompensationsapparates wurden 87.9 Milliampère abgelesen, entsprechend 87.9 + 0.3 = 88.2 Milli-

[1] Vgl. Skizze I; es ist eine andere Form als die von Kurnakow, *Z. anorg. Chem.* 42, 199 angegebene.

ampère mit der Nullpunktskorrektur des Milliampèremeters. Dann war $e = w \cdot i$, wenn e die gesuchte elektromotorische Kraft des Thermoelementes, i die abgelesene Milliampèrezahl und w der feste Abzweigwiderstand des Kompensationsapparates war; $i = 88.2$; $w = 0.125$; also $e = 11.025$ Millivolt. Nach der Temperaturkurve des Thermoelementes entsprechen 11.025 Millivolt 1133°. Hierzu kam nun noch die Korrektur von 80° für die Temperatur der Lötstellen sowie die Korrektur für die Veränderlichkeit des Thermoelementes während des Versuches. (Näheres darüber siehe weiter unten.) Vor dem Versuch war der Kupferschmelzpunkt zu 1111° gefunden, nach dem Versuch zu 1112°; die endgültig gemessene Temperatur war somit, wenn der Kupferschmelzpunkt mit 1083° angenommen wurde: $1133^0 + 80^0 - 29^0 = 1184^0$.

Als Thermoelementschutzrohre wurden einseitig geschlossene 40 cm lange Rohre aus glasiertem Porzellan für Kupferschmelzen und solche aus unglasierter und glasierter schwer schmelzbarer Porzellanmasse, sogenannter Marquardtscher Masse, verwendet. Alle Rohre wurden am unteren Ende, welches sich in der Schmelze befand, mehr oder weniger stark angegriffen; sie ließen sich nur für zwei, höchstens drei Schmelzen verwenden. Im Vakuum ließ sich mit unglasierten Rohren nicht arbeiten, und auch glasierte wurden nach einmaligem Gebrauch gewöhnlich porös; da die Glasur vernichtet wurde, ließen sie sich zu weiteren Versuchen nicht mehr verwenden.

Die meisten Versuche wurden in Wasserstoffatmosphäre ausgeführt.

Infolge der hohen Temperaturen, welche zur Verwendung kamen und der häufigen Zerstörung der Schutzrohre, wurde auch das Thermoelement sehr oft schadhaft, und deshalb mußten die Angaben des Thermoelementes regelmäßig kontrolliert werden. Dies geschah, indem vor bzw. nach jedem Versuch die Temperatur des Schmelzpunktes von reinem Kupfer ermittelt wurde. Der Schmelzpunkt des Kupfers wurde zu 1083° angenommen, da er zu 1082.6° von Day und Sosmann 1910 bestimmt worden war. Je nachdem nun dieser ermittelte Schmelzpunkt über oder unter 1083° lag, mußte die Differenz als Korrektur von der mit dem Thermoelement zunächst gemessenen Temperatur abgezogen oder hinzugezählt werden. — Das Kupfer wurde in einem Magnesiatiegel im elektrischen Kohlerohrwiderstandsofen (Beschreibung siehe weiter unten) eingeschmolzen; dann wurde das Thermoelement eingetaucht, der

Heizstrom passend verringert und eine Abkühlungskurve aufgenommen. Als Thermoelementschutzrohr wurde bei den Kupferschmelzen ein glasiertes Porzellanrohr verwendet.

Zur weiteren Sicherstellung wurde auch einmal der Goldschmelzpunkt bestimmt. Zwischen die beiden Drähte des Thermoelementes, die gewöhnlich zu einer kleinen Kugel zusammengeschweißt sind, wurde ein 4—5 mm langes Stückchen Golddraht geschweißt. Die beiden Thermoelementdrähte, die durch Porzellanröhrchen voneinander isoliert waren, wurden in einen liegenden Heraeusofen gelegt, der sodann langsam angeheizt wurde, und es wurde die Temperatur bestimmt, bei welcher der Golddraht schmolz. Bei dieser Methode wurde dieselbe Korrektur für das Thermoelement gefunden wie bei der Bestimmung des Kupferschmelzpunktes.

b) Mit dem Wannerpyrometer.

Damit die Temperaturbestimmung mit dem Wannerpyrometer eine möglichst genaue war, wurde das benutzte Instrument (Nr. 612) des öfteren kontrolliert. Es wurde einerseits die Stromzahl nachgeprüft, andererseits mit einem von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeichten Wannerpyrometer (Nr. 236) verglichen. Bei den verschiedenen Temperaturen dabei sich etwa ergebende Abweichungen wurden sodann zu einer Korrekturkurve vereinigt und bei Benutzung des Instrumentes Nr. 612 die betreffenden Korrekturen in Rechnung gesetzt. Auch wurde bei allen Ablesungen mit dem Wannerpyrometer die Korrektur für das Fenster des Ofens in Betracht gezogen.

Die Einstellung der Ofentemperatur für Versuche mit dem Thermoelement geschah, um das Thermoelement möglichst zu schonen, so, daß bis etwa 50—100° unterhalb der gewünschten Temperatur diese zunächst mit dem Wannerpyrometer abgelesen wurde; dann erst wurde das Thermoelement in die Schmelze getaucht und die Temperatur endgültig bestimmt. Da das Thermoelement sich gewöhnlich dicht über der Schmelze befand, so war die Temperatursteigerung bei Einsenken des Thermoelementes in die Schmelze nicht mehr zu groß.

Bei Temperaturen oberhalb 1500° wurde mit dem Wannerpyrometer gemessen und der Heizstrom langsam wegen der Erwärmung des Ofens immer nur um ein weniges auf einmal verstärkt. Sollte eine bestimmte Temperatur konstant gehalten werden, so geschah dies durch vorsichtige Annäherung an die gewünschte

Temperatur und möglichst nicht durch Zurückgehen mit der Heizstromstärke, da bei höherer Temperatur sich lösender Graphit dann bei einem Zurückgehen der Temperatur wieder ausgeschieden worden wäre.

Beispiel einer Temperaturbestimmung mit dem Wannerpyrometer.

In einem Einzelfalle hatte die Kontrolle der Stromzahl des Instrumentes Nr. 612 49.3 Milliampère ergeben. Es wurden also diese 49.3 Milliampère am Milliampèremeter im Stromkreis der Pyrometerlampenbeleuchtung eingestellt gehalten; dies geschah vermittels einer als Widerstand benutzten Walzenbrücke. Die Fensterkorrektur war mit ca. 0.3 Wannergraden (= abgelesene Teilstriche am Teilkreis des Instrumentes) bestimmt worden. Sollte nun z. B. bei 1850° die Temperatur eine halbe Stunde konstant gehalten werden, so ließ sich aus der Korrekturkurve des benutzten Instrumentes entnehmen, daß zu der wirklichen Temperatur von 1850° eine solche von 1850 — 123 = 1727° gehörte, entsprechend 13.5 Wannergraden nach der dem Wannerpyrometer beigegebenen Tabelle am Teilkreis des Instrumentes bzw. 13.2 Wannergraden mit Berücksichtigung der Fensterkorrektur. Um also 1850° eine halbe Stunde lang im Ofen zu halten, mußte die Temperatur des Ofens sehr langsam bis auf 13.2 Wannergrade gesteigert und dann bei dieser Temperatur konstant gehalten werden.

2. Der benutzte elektrische Ofen und der Einbau in denselben zur Aufnahme von Abkühlungskurven und zum Abschrecken von Schmelzen.[1]

Die ersten Versuche wurden in einem Magnesitofen ausgeführt, dann aber aufgegeben, da bei 1300—1500° der 1.5 mm starke Platindraht zu stark verdampfte und deshalb so oft durchbrannte und erneuert werden mußte, daß die Kosten bald unerschwinglich waren. Der Magnesitofen erwies sich aber auch insofern als entbehrlich, als die Erzeugung und Aufrechterhaltung, sowie Messung dieser Temperaturen in dem mir von Herrn Prof. Dr. Ruff zur Verfügung gestellten Kohlerohrwiderstandsofen weit bequemer war. Auch war in diesem Ofen das Zudringen von Luft ausgeschlossen, was beim Magnesitofen unvermeidlich war. Der Magnesitofen wurde zu den ersten nur mäßig geglückten Versuchen verwendet, bei denen die Abkühlungskurven mit dem Kurnakowschen Registrierapparat[2]

[1] Vgl. Skizze II und III.

[2] *Z. anorg. Chem.* 12, 184.

aufgenommen wurden. Alle späteren Versuche wurden im oben erwähnten Kohlerohrwiderstandsofen ausgeführt und der Gang der Temperatur alle halben Minuten verfolgt. Der benutzte Ofen stellt eine weitere Entwickelung des früher beschriebenen Ofens[1] dar; die Konstruktion ist aus der beigefügten Skizze II ersichtlich. Im folgenden sei nur der Einbau zur Aufnahme der Abkühlungskurven und zum Abschrecken der Schmelzen beschrieben (vgl. Skizze III).

In das Heizrohr (*a* in Skizze II) war ein diesem nicht anliegendes Gleitrohr eingebaut, in welchem sich der Tiegelträger befand; derselbe bestand aus einem Kohlestab, welcher oben einen kleineren Kohleklotz trug, auf den der Tiegel zu stehen kam; an dem unteren Ende des Kohlestabes war ein längerer und schwererer Kohleklotz befestigt. Am unteren Ende des Ofens war vermittels des Verschlußringes *u* (Skizze II) das Abstürzrohr angebracht, welches ein seitliches Ansatzrohr besaß, durch das, vakuumdicht, ein herausziehbarer Eisenstab bis an die gegenüber liegende Wand des Abstürzrohres ragte. Auf diesem Eisenstab stand das untere Ende des Tiegelträgers, der so hoch war, daß der auf ihm befindliche Tiegel das Gleitrohr um ca. 2 cm überragte. Auf das obere Ende des Ofens war eine Kappe *v* (Skizze II) aufsetzbar, welche die Öffnung (Stopfbüchse) für das Thermoelement und daneben zwei kleine Fenster besaß, durch welche die Temperatur des Tiegels resp. der Schmelze abgelesen und das Innere des Ofens während des Versuches beobachtet werden konnte. Die Zuleitung für den Wasserstoff befand sich am Seitenfenster *s* (Skizze II) des Ofens, sie ist in Skizze II nicht mitgezeichnet. Die Wasserstoffableitung war an dem mit „Gas“ in Skizze II bezeichneten am oberen Teil befindlichen Rohrende angebracht; hier wurde, wenn in Wasserstoffatmosphäre gearbeitet wurde, eine Waschflasche angeschlossen, durch welche die Durchströmungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs kontrolliert werden konnte. Wurde im Vakuum gearbeitet, so wurde die seitliche Zuleitung für Wasserstoff geschlossen und das oben beschriebene Rohrende mit dem Manometer und der Pumpe in Verbindung gebracht. Das Thermoelement konnte durch die Stopfbüchse der oberen Verschlußkappe bequem in den Tiegel gesenkt werden oder nicht. Um den Tiegel abstürzen zu lassen, brauchte nur der Eisenstab aus dem seitlichen Ansatzrohr des Abstürzrohres herausgezogen zu werden und sofort stürzten Tiegelträger samt

[1] Ruff und Goecke, *Metallurgie* 8, Heft 14, S. 417.

Tiegel in das Abstürzrohr. Je nachdem in Wasserstoffatmosphäre oder Vakuum gearbeitet und in Wasser oder Öl abgeschreckt wurde, war der Ofen mit Wasserstoff, der langsam durchgeleitet wurde, gefüllt, oder evakuiert und das Abstürzrohr etwas über die Hälfte mit Wasser oder Öl gefüllt.

Das Abstürzrohr war in allen Fällen von außen mit Wasser, Eis- oder Kältemischung gekühlt, je nach der Temperatur der abzustürzenden Schmelzen.

Zum Heizen des Ofens diente Gleichstrom.

3. Versuchsgang bei der Aufnahme von Abkühlungskurven für das System Nickel-Kohlenstoff.

Der mit Nickel beschickte Tiegel wurde auf den Tiegelträger gesetzt und zusammen mit diesem von unten in das Gleitrohr eingeführt. Dann wurde der untere schwere Klotz des Tiegelträgers auf den Eisenstab des seitlichen Ansatzrohres des Abstürzrohres, welches mit eisgekühltem Wasser bis etwas über die Hälfte gefüllt war, zu stehen gebracht, und dasselbe vermittels des Ringes *u* (Skizze II) an das untere Ofenende fest angeschraubt. Sodann wurde die richtige Stellung des Tiegels im Gleitrohr kontrolliert, die obere Verschlußkappe *v* aufgesetzt, das Thermoelement durch die Stopfbüchse eingeführt und bis dicht über den Tiegelinhalt gesenkt. Es mußte darauf geachtet werden, daß sich die Lötstelle des Thermoelementes ganz am unteren Ende des Thermoelementschutzrohres befand, und daß sich die aus dem Schutzrohr ragenden Drähte, deren „Kaltlötstellen" in dem oben beschriebenen Apparat (Skizze I) auf 100° gehalten wurden, nicht berührten. Hierauf wurde der Ofen evakuiert, mit Wasserstoff gefüllt, nochmals evakuiert und wieder mit Wasserstoff gefüllt, der langsam durch den Ofen geleitet wurde, was an der hinter diesen geschalteten Waschflasche geprüft werden konnte. Nachdem nun die Wasserkühlung für die obere Elektrode, für die Mantelkühlung und untere Elektrode, sowie für den Apparat zur Konstanthaltung der Temperatur der „Kaltlötstellen" angestellt worden waren, wurde langsam angeheizt und, nachdem das Wasser im Kaltlötstellenapparat siedete, die Temperatursteigerung sowohl am Thermoelement mit dem Kompensationsapparat, als auch durch die oberen Fenster mit dem Wannerpyrometer verfolgt. Der Heizstrom wurde langsam verstärkt, bis der Tiegelinhalt die Temperatur von ca. 50—100° unterhalb der gewünschten hatte. Nachdem die Schmelze flüssig geworden

war, wurde das Thermoelement eingetaucht, die Heizstromstärke passend verringert und die Kurve mit dem Kompensationsapparat aufgenommen, indem alle halben Minuten die Thermokraft des Thermoelementes kompensiert und die zugehörige Milliampèrezahl abgelesen wurde. Nach der Aufnahme einer Abkühlungskurve wurde der Ofen erneut angeheizt, um das fest in der Schmelze sitzende Thermoelement herausziehen zu können. Das Abstürzen des Tiegels geschah, indem der Eisenstab im seitlichen Ansatzrohr des Abstürzrohres ein Stückchen herausgezogen wurde, wodurch der Tiegelträger und Tiegel nach unten in das Abstürzrohr fielen, welches mit Eis gut gekühlt wurde. Darauf wurde der Heizstrom und der Wasserstoff abgestellt, der Ofen evakuiert und im Vakuum erkalten gelassen; nach ein bis fünfviertel Stunden Abkühlungsdauer wurde das Innere des Ofens wieder auf Atmosphärendruck gebracht, das Thermoelement mit der oberen Verschlußkappe entfernt, das Abstürzrohr abgeschraubt und Tiegelträger und Tiegel mit Regulus aus dem Abstürzrohr herausgenommen.

4. Reinigen der Reguli und Analyse derselben.

Der Regulus wurde von anhaftenden Tiegelresten befreit und gereinigt. War in Öl abgestürzt worden, so wurde der Regulus erst mit Ligroin, dann mit Äther mehrere Male gewaschen, an der Oberfläche abgeschliffen, zerkleinert und zur vollständigen Entfernung etwa noch anhaftenden Oles im Kohlensäurestrom bei ca. 200—250° getrocknet. War in Wasserstoffatmosphäre oder in Wasser abgestürzt worden, so wurde der Regulus nur oberflächlich abgeschliffen und dann analysiert. Die Analysensubstanz wurde hergestellt, indem der Regulus der Länge nach zerschlagen und die eine Hälfte im Diamantmörser ganz fein gepulvert wurde. Nur in Fällen mit geringem Kohlenstoffgehalt wurde die Analysensubstanz direkt vom abgeschliffenen Regulus abgefeilt. Für jeden Regulus wurde eine neue Feile verwandt.

Die Gesamtkohlenstoffbestimmungen wurden im Corleiskolben ausgeführt, wie es Ruff und Martin[1] beschrieben haben. Um sicher zu sein, daß auch aller Kohlenstoff verbrannt war, wurden, nachdem $4^1/_2$—5 Stunden erhitzt und eine Stunde Luft durch die Apparatur gesaugt worden war, die Absorptionsgefäße gewogen, dann zur Kontrolle nochmals angeschlossen, der Kolbeninhalt abermals

[1] Ruff und Martin, *Metallurgie* 9, 143.

eine Stunde erhitzt, wiederum eine Stunde Luft durchgesaugt und noch einmal gewogen. Wenn wirklich aller Kohlenstoff zu Kohlensäure oxydiert worden war, durften die Absorptionsgefäße keine wesentliche Gewichtszunahme bei der zweiten Wägung zeigen.

5. Bestimmung der Löslichkeit von Kohlenstoff in den verschiedenen Schmelzen.

Bei den meisten in dieser Arbeit ausgeführten Schmelzen galt es, für eine bestimmte Temperatur die Löslichkeit des Kohlenstoffes in dem betreffenden flüssigen Metall festzustellen. Es geschah das, indem das betreffende Metall erst in einem Graphittiegel eingeschmolzen und dann langsam bis zu derjenigen Temperatur erhitzt wurde, bei welcher die Löslichkeit bestimmt werden sollte; bei dieser Temperatur wurde einige Zeit gehalten und dann abgeschreckt. Durch das Abschrecken sollte eine Entmischung der Kohlenstofflegierung während des Erkaltens verhindert werden.

Zu den Versuchen wurde der oben beschriebene elektrische Vakuumofen (II. 2) mit dem Einbau für das Abschrecken der Schmelzen benutzt.

Der Versuchsgang war im allgemeinen folgender: 35—40 g Mangan oder Nickel resp. 25—30 g Eisen wurden in den Ofen in einem Kohletiegel, wie unter II. 3 beschrieben, eingebaut; dann wurde langsam, um jedes Spritzen zu vermeiden, angeheizt, die Temperatursteigerung teils durch das Thermoelement, teils mit dem Wannerpyrometer verfolgt und ca. 50—100° unterhalb der ungefähr gewünschten Temperatur eine Weile gehalten; alsdann wurde das Thermoelement in die flüssige Schmelze getaucht, die Temperatur genau gemessen und der Tiegel abgestürzt. Wurde nur mit dem Wannerpyrometer gearbeitet, so wurde die obere Kappe des Ofens durch eine solche mit einem zentral angebrachten Fenster ersetzt, durch welches die flüssige Schmelze bequemer anvisiert werden konnte als durch die seitlichen kleinen Fenster der Verschlußkappe mit der Öffnung für das Thermoelement.

Über besondere Einzelheiten der Ausführung der Versuche bei den Mangan-, Nickel- oder Eisenschmelzen wird unter III. 1—3 berichtet werden.

Im allgemeinen war die Zeit, bei welcher die Temperatur gehalten wurde, damit sich die Schmelze an Kohlenstoff sättigen konnte, ca. $^1/_2$ Stunde. Diese Zeit sei als „Sättigungszeit“ bezeichnet. Daß auch wirklich in dieser Zeit eine Sättigung erreicht worden

war, ergab sich aus den Analysen der abgeschreckten Reguli. Die Analysenergebnisse waren dieselben der früheren Versuche oder lagen innerhalb der Versuchsfehlergrenze. Die Analysen der von Ruff und Goecke bei 10 Minuten Sättigungszeit hergestellten Eisenschmelzen ergaben dieselben Resultate, wie meine Eisenschmelzen von $^1/_2$ Stunde Sättigungszeit. Bei dem Nickel-Kohlenstoffsystem wurde für 1432° ein Kohlenstoffgehalt von 2.30% bei einer Sättigungszeit von $^1/_2$ Stunde gefunden; im Diagramm lag dieser Wert in der Verlängerung der Ruff-Martinschen Kurve, deren einzelne Werte bei einer Sättigungszeit von 10 Minuten ermittelt worden waren.

Bei dem System Mangan-Kohlenstoff lagen die erhaltenen Werte auf einer kontinuierlichen Kurve; auch dies sprach dafür, daß die Schmelzen an Kohlenstoff gleichmäßig gesättigt waren. Die Versuche wären zu wiederholen gewesen, wenn sich Diskontinuitäten in der Kurve gezeigt hätten.

Die Analyse der Reguli wurde ausgeführt, wie unter II. 4 beschrieben worden ist. Durch das langsame und vorsichtige, jedes Spritzen vermeidende Einschmelzen und durch die Sättigungszeit von einer halben Stunde erhielten die abgeschreckten Reguli ein ganz gleichmäßiges Aussehen; nur ab und zu bemerkte man kleine Hohlräume von Gasblasen herrührend.

Indem wie oben beschrieben stets die volle Hälfte eines jeden Regulus Verwendung fand, war die Gewißheit gegeben, daß der gefundene Kohlenstoffgehalt auch wirklich dem des ganzen Regulus und nicht nur einem Teil desselben entsprach.

6. Bestimmung der Siedetemperatur.

a) Der an Kohlenstoff gesättigten Metall-Kohlenstofflösung.

Die Bestimmung der Temperatur des Siedens der an Kohlenstoff gesättigten Mangan-, Nickel- und Eisen-Kohlenstofflösungen wurde mit demselben Einbau in den Ofen wie zum Abschrecken der Schmelzen ausgeführt (Beschr. vgl. u. II. 2).

Es wurden ca. 25 g des betreffenden Metalles in einem Kohletiegel in das Heizrohr des Ofens eingesetzt. Oben war das Heizrohr durch 1—2 sogenannte „Strahlungsklötze“, die eine zentrale Öffnung besaßen, verschlossen; diese Strahlungsklötze wurden durch zwei in die Wand des Heizrohres eingesetzte kleine Stifte aus Kohle

gehalten, welche so in dem Heizrohr angebracht waren, daß der untere Strahlungsklotz sich in ca. $^1/_2$—1 cm Entfernung über dem aus dem Gleitrohr ragenden Tiegelrand befand; die Strahlungsklötze sollten zu große Wärmeverluste nach oben verhindern. Auf das obere Ende des Ofens wurde eine mit Wasserkühlung versehene Kappe gesetzt, die ein Fenster besaß; durch dieses und die Bohrung der Strahlungsklötze konnte die Schmelze beobachtet und mit dem Wannerpyrometer anvisiert werden. Nachdem der Tiegel eingebaut worden war, wurde der Ofen evakuiert; sodann wurde, ohne die Vakuumpumpe abzustellen, der Heizstrom ganz langsam gesteigert und die Schmelze dabei durch das obere Fenster hindurch beobachtet. Wenn das betreffende Metall zu schmelzen begann, wurde noch etwas vorsichtiger erhitzt, damit das Metall nicht verspritzte, und von nun an auch die Temperatur gemessen. Ein durch die obere Kappe gesteckter Rührer aus Kohle ermöglichte es, die Schmelze ab und zu durchzurühren; es wurden bei allen diesen Versuchen zwei Punkte beobachtet, der Punkt des sogenannten „beginnenden Siedens" und der des sogenannten „starken Spritzens". Als beginnendes Sieden wurde das gleichmäßige Wallen der flüssigen Schmelze von der Tiegelmitte nach den Rändern hin betrachtet; dies trat ein, nachdem zuvor ein ganz geringes Spritzen der Schmelze bemerkt worden war. Als starkes Spritzen wurde das Herausschleudern von größeren Teilen der Schmelze bezeichnet, welches bei weiterer Temperatursteigerung dem beginnenden Sieden folgte. Um die Temperatur des Siedebeginns möglichst genau zu erhalten, wurden immer je drei Siedeversuche gemacht. Aus den drei gefundenen Werten wurde das arithmetische Mittel genommen. Trotzdem dürften die gefundenen Werte noch etwas zu hoch sein, da eine gewisse Überhitzung wohl in allen Fällen vorhanden gewesen sein dürfte. Die Temperatur des starken Spritzens wurde beobachtet, um ein Bild davon zu bekommen, inwieweit sich die Schmelze ungefähr überhitzen ließ.

Während aller Versuche wurde der Druck an einem am Ofen befestigten Manometer abgelesen. Um eine möglichst genaue Ablesung zu erhalten, wurde der Höhenunterschied zwischen den beiden Quecksilberkuppen mehrfach mit dem Kathetometer bestimmt. Es wurde z. B. der Höhenunterschied der Quecksilberkuppen bei der Kathetometerablesung zu 725.4 mm und bei der direkten Ablesung zu 726.8 mm gefunden. Die Bestimmung wurde dreimal ausgeführt und so ein Unterschied für beide Ablesungen von im

Mittel 1.2 mm festgestellt. Um diesen Betrag wurden die Manometerablesungen korrigiert (Beispiel: Oben seien am Manometer 368 mm, unten 383 mm abgelesen worden, entsprechend insgesamt 751 mm. Nach Abzug von 1.2 mm entsprach dies 749.8 mm tatsächlichem Höhenunterschied; der Barometerstand zur Stunde des Versuches war 767 mm, also herrschte im Ofen ein Druck von 767.0 mm — 749.8 mm = 17.2 mm). Der Siedebeginn ist in allen Fällen für 30 mm Druck angegeben worden; sofern nicht der Druck zufällig 30 mm betrug, wurden die Werte für 30 mm durch Extrapolation ermittelt.

Die Erreichung der Temperaturen bis 2500° machte keine Schwierigkeiten; um das Sieden von Eisen zu bestimmen, mußten aber ca. 2700° erreicht werden. Da eine solche Temperatur nicht länger gehalten werden konnte, da ferner ein Durchbrennen des Heizrohres befürchtet werden mußte, und nach den Vorversuchen von Ruff und Goecke eine Sättigung auch nur bei dieser Temperatur erreicht werden konnte, so geschah dies, indem langsam bis ungefähr 1800° erhitzt, dann aber der Heizstrom so verstärkt wurde, daß in kurzer Zeit ca. 2700° zu erreichen waren. Zu diesem Zwecke war durch einen Vorversuch festgestellt worden, welche Stromstärke bis 1800° und welche zur Erreichung von 2700° nötig war; z. B. wurden innerhalb 30 Minuten mit 500 Amp. 1800° erreicht, dann mit 800 Amp. innerhalb 16 Minuten 2660°. Ein Heizrohr ließ sich gewöhnlich nur zu zwei bis drei Versuchen bei solch hoher Temperatur benutzen.

b) Bestimmung der Siedetemperatur der reinen Metalle.

Bei der Bestimmung der Siedetemperatur von reinem Mangan, Nickel und Eisen waren die Versuchsanordnung und der Versuchsgang dieselben, wie unter II. 6a beschrieben worden ist. Es wurden an Stelle der Kohletiegel Zirkontiegel benutzt, welche, nachdem sie gepreßt worden waren, ca. 8—10 Stunden an der Luft und dann 2—3 Stunden im Trockenschrank bei 120° getrocknet wurden. Alsdann wurden sie zwei Stunden im Roeßlerofen bei ca. 1400—1500° gebrannt, wobei darauf geachtet werden mußte, daß diese Temperatur innerhalb ungefähr zwei Stunden langsam erreicht und in zwei Stunden wieder vermindert wurde, um ein Springen der Tiegel beim Anheizen resp. Abkühlen des Ofens zu vermeiden. Darauf wurden die Tiegel noch im elektrischen Vakuumofen bis auf 2400° erhitzt unter denselben Vorsichtsmaßregeln des Anheizens und Ab-

kühlens, wie bei dem Brennen im Roeßlerofen. Die Temperatur wurde genau wie unter II. 6a beschrieben abgelesen. Bei jedem Versuch wurden ca. 20 g des Metalles verwendet; auch wurden jedesmal drei Versuche hintereinander gemacht und wiederum die Temperaturen des beginnenden Siedens und des starken Spritzens beobachtet. Die Tiegel hielten die Versuche meistens während der drei Versuche sehr gut aus, für weitere Versuche waren sie dann unbrauchbar.

7. Untersuchung der Zusammensetzung des Dampfes der an Kohlenstoff gesättigten Metalle.

Die Untersuchung der Zusammensetzung des Dampfes von mit Kohlenstoff gesättigten Mangan-, Nickel- und Eisenschmelzen wurden ebenfalls in dem oben beschriebenen (II. 2) Ofen ausgeführt. Es ließ sich nicht ermöglichen, den Dampf selbst zu verdichten und zur Analyse zu bringen; es mußte daher zu dem Ausweg gegriffen werden, eine vorher gewogene Menge Metall im Graphittiegel mit Kohlenstoff zu sättigen, dann ganz oder teilweise zu verdampfen und die Menge des nicht verdampften Metalles im Rückstand zu bestimmen. Da die Löslichkeit des Kohlenstoffes bei der Temperatur der Verdampfung bekannt war, so konnte die Menge des mit dem Metall verdampften Kohlenstoffes entweder aus der im Rückstand verbliebenen Graphitmenge, oder auch, ohne Kenntnis dieser Löslichkeit aus dem Gewichtsverlust des Graphittiegels erschlossen werden, wenn dessen Gewicht vor dem Versuch mit hinreichender Sicherheit festgestellt worden war. Dieser Gewichtsverlust des Tiegels während des Verdampfens wurde bei jedem Versuche noch korrigiert um den Verlust, welchen der leere Tiegel an sich während der Zeit des Verdampfens zeigte. Über die Ermittelung dieser Korrektur wird weiter unten bei der ausführlichen Besprechung der beiden Verfahren der Berechnung der Versuchsresultate berichtet werden.

a) Beschreibung der verwendeten Tiegel und Apparatur.

Bei den ersten Versuchen waren die Tiegel oben offen. Da sich das Verspritzen der Schmelze aber auch bei Anwendung größter Vorsicht nicht vermeiden ließ, wurden die Tiegel erst mit einem, dann mit zwei Siebdeckeln versehen und schließlich noch in eine Haube eingeschlossen. Die Form und Aufstellung dieser

Tiegel sei in folgendem an Hand der beiliegenden Skizze IV beschrieben.

Tiegel und Einbau sind aus Kohle hergestellt; die zwei Siebdeckel liegen auf zwei in die Tiegelwandung eingedrehten Vorsprüngen und werden durch Haltestifte auf diesen festgehalten, damit sie durch das aufspritzende Metall nicht weggeschleudert werden konnten. Die Haltestifte wurden durch seitliche Löcher der Tiegelwandung gesteckt.

Der Tiegel selbst stand versenkt in einem Untersatz, der zusammen mit dem Kohlestab, auf den der Untersatz aufgeschraubt wurde, als „Tiegelträger" bezeichnet wurde. Über den Tiegel ließ sich auf den Untersatz eine Kappe schrauben, welche die Aufgabe hatte, die Temperatur des Tiegels in seiner ganzen Länge möglichst konstant zu halten, aber auch gleichzeitige Verluste an durch beide Siebdeckel hindurchspritzendem Metall verhindern sollte. Damit die herausgeschleuderten Teilchen besser zu sammeln waren, wurde der Teil des Untersatzes zwischen äußerer Tiegel- und innerer Kappenwandung als Rinne ausgeführt, aus der sich die kleinsten Teilchen bequem mit einem Pinsel entfernen ließen. Die Kappe besaß einen seitlichen Schlitz, der mit dem Schlitz des Heizrohres in eine Richtung gestellt wurde, so daß die Temperatur der Tiegelwandung, hinter welcher sich die Schmelze befand, durch das seitliche Ofenfenster von außen direkt gemessen werden konnte.

Oberhalb der Kappe befand sich im Heizrohr wieder ein massiver Strahlungsklotz; ein ebensolcher aber auch unterhalb des Tiegelträgers und wurde dort mittels eines Stiftes im Kohlestab des Tiegelträgers festgehalten. Der Tiegel mit seiner Kappe war genau in der Mitte des Heizrohres angeordnet und die Strahlungsklötze begrenzten die heizende Fläche des Heizrohres so, daß in diesem eine ziemlich gleichmäßige Erwärmung möglich war.

Der Kohlestab des Tiegelträgers war am unteren Ende des Ofens in eine Metallfassung eingeschraubt, welche auf einem Messingstab saß, der durch eine Stopfbüchse nach außen geführt war.

Die Versuche wurden im einzelnen wie folgt ausgeführt:

b) Gang eines sogenannten „Verdampfungsversuches".

1.0—2.0 g des Metalles, welches zur Verdampfung gebracht werden sollte, wurde analytisch genau in den Tiegel eingewogen, der vorher von etwa sich im Innern befindlichen Kohlestaub oder

anhaftenden Schmutzteilchen befreit und mit seinem Zubehör eventuell im Ofen bei 2400—2500° ausgeglüht worden war. Alsdann wurden die beiden Siebdeckel eingesetzt, mit den Haltestiften befestigt, der Tiegel in den Untersatz gestellt und über den Tiegel die Kappe fest auf den Untersatz geschraubt. Nachdem der untere Strahlungsklotz auf dem Kohlestab des Tiegelträgers befestigt worden war, wurde auf jenen der Untersatz mitsamt Tiegel und Kappe geschraubt. Darauf wurde der Kohlestab in die Metallfassung des Messingstabes geschraubt und die Platte mittels des Ringes *u* (Skizze II) an dem unteren Ofenende dicht befestigt. Durch Drehen und Verschieben des Messingstabes wurde sodann der Schlitz der Tiegelkappe in eine Richtung mit dem Schlitz des Heizrohres und dem des seitlichen Ofenfensters gebracht.

Nachdem kein Anliegen des gesamten Einbaues an die Heizrohrwand des Ofens festgestellt worden war, wurde der obere Strahlungsklotz eingesetzt und das obere Ende *v* (Skizze II) des Ofens mit einer Kappe dicht verschlossen. Dann wurde evakuiert und langsam angeheizt; die Temperatur wurde bei allen Versuchen mit dem Wannerpyrometer durch das seitliche Ofenfenster, der Druck am Manometer abgelesen und korrigiert, wie oben bei den Siedeversuchen (II. 6a) beschrieben worden ist. Die Temperatur wurde langsam bis zur Siedetemperatur der an Kohlenstoff gesättigten Metall-Kohlenstofflegierungen gesteigert, und dann, um die Sättigung an Kohlenstoff auch wirklich zu erreichen, dabei eine bestimmte Zeit gehalten. Alsdann wurde der Heizstrom abgestellt und der Tiegel im Vakuum erkalten gelassen. Nachdem der Ofen abgekühlt war, wurde das Innere desselben auf Atmosphärendruck gebracht und der Tiegel samt Kappe herausgenommen.

Hierauf wurde die Kappe vorsichtig losgeschraubt und dann, je nach der beabsichtigten Berechnung der Versuchsergebnisse, entweder der nach dem Verdampfen im Tiegel verbliebene Rückstand quantitativ entfernt, um den darin enthaltenen Gesamtkohlenstoff zu bestimmen, oder das Gewicht des Tiegels samt Rückstand im Innern festgestellt, um den Verlust des Tiegels während des Verdampfens zu erhalten. Wurde der letztere Weg beschritten, so war, bevor das Metall in den Tiegel eingewogen wurde, derselbe mit den Siebdeckeln und Haltestiften ausgeglüht und das Gewicht bestimmt worden.

c) Die beiden Verfahren der Berechnung der Versuchsresultate.

Wie schon aus dem Vorhergehenden hervorgegangen sein dürfte, wurde die Berechnung der Ergebnisse der Versuche nach zwei verschiedenen Verfahren ausgeführt. Das erste dieser Verfahren ließ sich allein beim Mangan einwandfrei durchführen und konnte zur Kontrolle des zweiten dienen. Das zweite Verfahren führte bei allen drei Metallen zum Ziel; die Brauchbarkeit beider Verfahren ließ sich beim Mangan besonders leicht erproben, da bei dessen Untersuchung die niedrigsten Temperaturen erforderlich waren.

Bei dem ersten Verfahren wurde in dem nach dem Verdampfen im Tiegel bleibenden Rückstand der Gesamtkohlenstoffgehalt bestimmt. Wurde dieser vom Gehalt an Kohlenstoff bei Beginn des Siedens (vor der Verdampfung) abgezogen, so ergab die Differenz die Menge des verdampften Kohlenstoffes. Der Rückstand enthielt Mangancarbid + Graphit. Wurde der gefundene Gesamtkohlenstoff in Abzug gebracht, so ergab sich die Menge des darin enthaltenen Metalles, und diese vom eingewogenen Metall abgezogen ergab die Menge des verdampften Metalles. Voraussetzung dieser Art des Arbeitens war, daß sich der Rückstand derartig aus dem Tiegel entfernen ließ, daß er durch Tiegelteilchen nicht verunreinigt war. Beispiel:

Die an Kohlenstoff gesättigte Metallösung enthalte dem Temperaturkonzentrationsdiagramm zufolge bei der Temperatur des Siedens und bei 30 mm Druck k % Kohlenstoff. Sind aber a Gramm Metall eingewogen, so nehmen diese bis zur Temperatur des Siedens $\frac{a \cdot k}{(100 - k)} = g$ Gramm Kohlenstoff auf. Enthielt der nach dem Versuch im Tiegel bleibende Rückstand von b Gramm d Gramm Kohlenstoff, so war $g - d = h$ Gramm die Menge des verdampften Kohlenstoffes. Die b Gramm Rückstand enthielten $b - d = e$ Gramm Metall. Die Menge des verdampften Metalles war somit $a - e = f$ Gramm. Der Dampf enthielt folglich:

$$\frac{100 \cdot h}{f + h} = i \text{ \% C.}$$

Wurde das zweite Verfahren der Berechnung der Versuchsergebnisse angewendet, so wurde, nachdem der Tiegel samt Kappe aus dem Ofen herausgenommen war, das Gewicht des Tiegels genau

bestimmt. Aus der Differenz der Tiegelgewichte vor und nach dem Verdampfversuch erhielt man den Verlust während des Verdampfens. Der wirkliche Verlust des Tiegels war nun aber nicht der durch die Wägung nach dem Verdampfen gefundene, es mußte vielmehr dieses Gewicht noch korrigiert werden um die Anzahl Gramm, welche der Tiegel während der Dauer des Verdampfens an sich abnimmt. Die Differenz des in den Tiegel eingewogenen Metalles und der im Rückstand nach dem Verdampfen gefundenen Metallmenge ergab die Anzahl Gramm Metall, welche verdampft waren; wurden diese in Abzug gebracht von dem — wie oben angegeben — korrigierten Tiegelverlust während des Verdampfens, so erhielt man die Menge des verdampften Kohlenstoffes. Beispiel:

a Gramm Metall waren eingewogen und der Tiegelverlust während des Verdampfens war p Gramm. Der Verlust des Tiegels an sich während der Zeit des Verdampfens sei mit w bezeichnet, dann ist der wirkliche Tiegelverlust $p - w = p'$ Gramm. Im Rückstand wurden durch die Analyse e-Gramm Metall gefunden, die Menge des verdampften Metalles war sodann: $a - e = f$ Gramm, und diejenige des verdampften Kohlenstoffes $p' - f = h$ Gramm. Der Dampf enthielt also:

$$\frac{h \cdot 100}{p'} = i\ \% \text{ C.}$$

Zur Bestimmung der Korrektur w sei bemerkt, daß zu diesem Zwecke ein Tiegel leer mit den beiden Siebdeckeln und Haltestiften zunächst 10′ bei 2400° gehalten und der Gewichtsverlust bestimmt wurde; dieser Tiegel wurde darauf nochmals erhitzt, und zwar so hoch und so lange wie bei einem auszuführenden bestimmten Verdampfversuch; der Mittelwert aus zwei so gefundenen Gewichtsverlusten ergab die dann in Rechnung gesetzte Korrektur für den Gewichtsverlust des Tiegels während des Verdampfens.

III. Ausführung der Versuche im einzelnen und Ergebnis derselben.

1. Mangan und Kohlenstoff.[1]

a) Löslichkeit des Kohlenstoffes im flüssigen Mangan.

Um die Löslichkeit des Graphits im flüssigen Metall festzustellen, wurden zweimal je 3 Schmelzen bei ungefähr 1300, 1400 und 1500° mit Graphit gesättigt. Noch höhere Temperaturen zu verwenden gestatteten die Nähe der Siedetemperatur des an Kohlen-

[1] Literatur: Stadeler, *Metallurgie* 5, 260.

stoff gesättigten Mangans und die Haltbarkeit der Schutzrohre des Thermoelementes nicht. Die Temperatur der Schmelze im Moment des Abschreckens ließ sich genau mit dem Thermoelement bestimmen. Als Schutzrohre für das Thermoelement fanden solche aus sogen. Marquardtscher Masse Verwendung. Das Mangan war aluminothermisch hergestellt worden und hatte folgende Zusammensetzung[1]:

Mn	98.68 %
Fe	0.42
Al	0.55
Unl. Rückstand .	0.25
C	0.02
	99.92 %

Der Kohletiegel, der an 37—38 g Mangan faßte, wurde wie unter II. 2 beschrieben in den Ofen eingebaut; es wurde in Wasserstoffatmosphäre gearbeitet und auf das kalte Metall des von außen mit Eis gekühlten Abstürzrohres abgeschreckt.

Die Werte der ersten Versuchsreihe hatten nur orientierende Bedeutung, da bei ihnen der unvermeidliche Schlackengehalt der Schmelze nicht bestimmt worden war. Die Schlacke stammte von dem Ende des eingetauchten Schutzrohres des Thermoelementes. Bei der zweiten Versuchsreihe wurden von jeder der drei Schmelzen zwei Rückstandsbestimmungen ausgeführt: ein Teil der Schmelze wurde mit 25—30 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1.2) 3—5 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, dann wurde das Ungelöste auf den gewogenen Goochtiegel abfiltriert, mit Alkohol und Äther gewaschen, getrocknet und gewogen.

Als Beispiel sei der erste Versuch der zweiten Versuchsreihe (Bezeichnung: Mn IV) angeführt: Die Gesamtkohlenstoffbestimmung ergab im Mittel 6.592 % Kohlenstoff, die Rückstandsbestimmung im Mittel 3.305 %; dadurch erhöht sich der Betrag des im Mangan gelösten Kohlenstoffes von 6.592 % auf 6.82 %, entsprechend dem Ansatz:

$$\frac{6.592 \cdot 100}{96.695} = 6.82.$$

In gleicher Weise wurden auch die anderen Werte korrigiert. Alle Werte wurden in der nachfolgenden Tabelle vereinigt. (System Mn—C; Tabelle 1.)

Die Werte der zweiten Versuchsreihe wurde in das Temperatur-

[1] Ruff und Gersten, *Ber.* 36, 400.

konzentrationsdiagramm eingetragen; sie lieferten eine leicht nach rechts geneigte Kurve *D Y*.

System Mn—C.

Tabelle 1.

	Bezeichnung	Sättigungszeit	Abschreck-temp.	Analysen-Nr.	Gesamt-C-Bestimmung: Substanz	Gef. CO_2	% C	Mittelwert % C	Rückstandsbestimmung: Substanz	Rückstand	Mittelwert % C	Gesamt-C-Gehalt korr.
1. Versuchsreihe	Mn I	28′	1360	1	0.5251	0.1200	6.233	6.22	—	—	—	—
				2	0.6444	0.1466	6.204		—	—	—	—
	Mn II	29′	1405	1	0.4352	0.0975	6.110	6.13	—	—	—	—
				2	0.4044	0.0913	6.157		—	—	—	—
	Mn III	27′	1492	1	0.4223	0.0972	6.277	6.29	—	—	—	—
				2	0.4508	0.1043	6.310		—	—	—	—
2. Versuchsreihe	Mn IV	25′	1312	1	0.5672	0.1380	6.635	6.592	0.5404	0.0172	3.305	6.82
				2	0.5910	0.1419	6.548		0.5489	0.0182		
	Mn V	28′	1427	1	0.5913	0.1453	6.702	6.658	0.5350	0.0215	3.862	6.93
				2	0.5168	0.1253	6.613		0.5836	0.0216		
	Mn VI	28′	1492	1	0.5928	0.1474	6.781	6.793	0.4771	0.0182	3.671	7.05
				2	0.5544	0.1383	6.804		0.4583	0.0168		

b) Siedetemperatur einer an Kohlenstoff gesättigten Mangan-Kohlenstofflösung.

Nachdem die Richtung der Grenzlinie *D Y* festgelegt war, galt es, die Lage von *Y* auf ihr zu finden, d. h. die Siedetemperatur der an Kohlenstoff gesättigten Schmelze unter dem im Ofen herrschenden Druck. Es wurden ebenfalls drei Versuche gemacht und wie unter II. 6 a beschrieben ausgeführt. Das Ergebnis war folgendes:

System Mn—C.

Tabelle 2.

Versuchs-Nr.	Beginn des Siedens	Starkes Erhitzen	Druck in m/m Hg
1	1533	1591	31.4
2	1525	1568	33.1
3	1522	1581	26.1

Das arithmetische Mittel dieser Zahlen ergab für das Sieden der an Kohlenstoff gesättigten Schmelze 1526° bei 30 mm Druck. Bei dieser Temperatur endet somit die Linie *D Y* unter 30 mm Druck. Dem Punt *Y* entspricht eine 7.12 % Kohlenstoff enthaltende Mangan-schmelze.

c) Siedetemperatur des reinen Mangans.

Um nun noch den ungefähren Verlauf der Linie festzulegen, welche die Siedetemperatur aller unter 30 mm Druck siedenden Lösungen von 0—7.12 % Kohlenstoff vereinigt, sollte wenigstens deren Endpunkt, nämlich die Temperatur des Siedens von reinem Mangan ermittelt werden. Im Diagramm ist dieser Punkt mit *X* bezeichnet. Das Ergebnis der drei wie unter II. 6 b beschrieben ausgeführten Versuche war folgendes:

System Mn—C.

Tabelle 3.

Versuchs-Nr.	Beginn des Siedens	Starkes Erhitzen	Druck in m/m Hg
1	1510	1531	30.2
2	1515	1534	31.7
3	1507	1544	30.0

Das arithmetische Mittel aus den drei Versuchen ergab also als Siedetemperatur des reinen Mangans 1510° bei 30 mm Druck. Greenwood[1] gibt einen solchen von 1900° an bei Atmosphärendruck. Der von mir ermittelte Wert wurde in das Diagramm eingezeichnet und der somit gefundene Punkt *X* mit dem oben ermittelten Punkt *Y* durch eine Kurve verbunden. Die Kurve gibt die ungefähren Siedetemperaturen aller unter 30 mm Druck siedenden Manganlösungen mit 0—7.12 % Kohlenstoffgehalt wieder, ist aber nur gestrichelt gezeichnet worden, da auf ihr bis jetzt nur die Endpunkte genauer bekannt sind.

d) Zusammensetzung des Dampfes einer siedenden, an Kohlenstoff gesättigten Manganlösung.

Um das Mangan-Kohlenstoffdiagramm weiter vervollständigen zu können, mußte man vor allem die Zusammensetzung des Dampfes der bei 1526° siedenden an Mangan gesättigten Lösung kennen; es entspricht ihr der Punkt *Z*; die Kenntnis dieses Punktes war besonders zur Begrenzung des Gebietes der reinen Gasphase nötig.

Die Beschreibung der verwendeten Tiegel und der Apparatur sowie der beiden Methoden der Berechnung der Versuchsresultate sind oben unter II. 7. a—c angegeben. Die folgenden beiden Tabellen geben das Versuchsergebnis (System Mn—C, Tabelle 4 u. 5).

[1] *Z. f. Elektrochem.* 18, 323.

System Mn—C.

Tabelle 4.

Berechnung n. d. 1. Verfahren

Bezeichnung	30 Minuten gehalten bei	Dann innerhalb 1 Stunde auf ?° C	*a* g Mn v. d. Verdampfen in den Tiegel eingewog.	*b* N. d. Verdampfen a. d. Tieg. entfernt Mn_3C + Graphit	*c* Gesamt-C-Bestimmung gef. CO_2	*d* Gesamt-C-Bestimmung d. s. g C	*e* g Mn im Rückstand $b-d$	*f* Mn, welches verdampft ist $a-e$	*g* g C, die *a* g Mn gelöst enthalten v. d. Verdampfung	*h* C, der mit dem Mn verdampfte $g-d$	*i* Gew.-% C im Dampf $\frac{100 \cdot h}{f+h}$
Mn IV	1560—1599	1910	1.6024	0.3982	0.3567	0.0973	0.3009	1.3015	0.1228	0.0255	1.92
Mn V	1560—1603	2170	1.9014	0.4725	0.4233	0.1154	0.3571	1.5443	0.1458	0.0304	1.93
Mn VI	1560—1608	2014	1.9579	0.4965	0.4358	0.1189	0.3776	1.5803	0.1501	0.0312	1.94
Mn VII	1560—1605	2011	1.8042	0.4454	0.4017	0.1096	0.3358	1.4684	0.1383	0.0287	1.92

Tabelle 4 enthält das Ergebnis der nach dem ersten Verfahren, Tabelle 5 dasjenige der nach dem zweiten Verfahren berechneten Versuche. Der Gewichtsverlust p des Tiegels während des Verdampfens ist nicht korrigiert, da der Betrag der Korrektur w ein zu geringer ist, als daß er auf das Endresultat einen merkbaren Einfluß hätte. Der ungeglühte Tiegel wog 11.8271 g; nachdem er 10 Minuten auf 2400° erhitzt worden war; 11.7782 g (Gewichtsverlust: 0.0489 g); nachdem dieser Tiegel nunmehr 30 Minuten auf 1600° erhitzt worden war, wog er 11.7781 g, w also gleich 0.0001 g.

Zu diesem zweiten Verfahren sei bemerkt, daß das Mangan im Rückstand des Tiegels nach dem Verdampfen (Wert: *e*) als Mn_3O_4 gewogen und auf Mn berechnet wurde.

System Mn—C.

Tabelle 5.

Berechnung n. d. 2. Verfahren.

Bezeichnung	30 Minuten gehalten bei	Dann innerhalb 1 Stunde auf ?° C	*a* g Mn vor dem Verdampfen in den ausgeglühten Tieg. eingewogen	*e* g Mn im Rückstand quantitativ bestimmt	*f* g Mn, die verdampft sind $a-e$	*p* Verlust des Tiegels während des Verdampfens	*h* g C, die verdampft sind $p-f$	*i* Gew.-% C im Dampf $\frac{h \cdot 100}{p}$
MnVIII	1540—1605	2042	1.2876	0.0017	1.2859	1.3118	0.0259	1.97

Die insgesamt fünf ausgeführten Versuche ergaben im Mittel einen Kohlenstoffgehalt von 1.94% im Dampf; sie ergaben außer-

dem, daß Graphit im Rückstand bleibt; der Punkt Z liegt somit bei 1.94 bei 1526°. Oberhalb der Verbindungslinie von Z und Y ist eine flüssige Schmelze neben dem Dampf nicht möglich.

e) Das Diagramm
(vgl. Diagramm Nr. 1 dieser Arbeit.)

Auf Grund der im vorstehenden erhaltenen Resultate wurde das Mangan-Kohlenstoffdiagramm nunmehr gezeichnet.

Zur Zeichnung der Linie ABD benutzte ich die Werte von Stadeler, erhöhte diese jedoch sämtlich um 60°, da der Schmelzpunkt des Mangans inzwischen mehrfach zu $1260° \pm 20°$ festgelegt worden ist[1] und deshalb anzunehmen sein dürfte, daß auch alle übrigen Werte von Stadeler um diesen Betrag höher gefunden worden sind. Die Linien ABD finden dann ihre Fortsetzung durch die Grenzlinie DY zwischen dem Gebiet der reinen Schmelze und dem der Schmelze mit Graphit. Nach oben hin wird das Gebiet der reinen Schmelze durch die Linie XY begrenzt, jenseits welcher, bis zur Linie XZY sich das Gebiet, in dem sich Dampf von 30 mm Druck und Schmelze im Gleichgewicht befinden als schmaler Streifen hinzieht. Ebenso hypothetisch wie der Verlauf der Linie XY ist auch der Verlauf des Stückes XZ von XZY; in beiden Fällen konnten bis jetzt nur die Anfangs- und Endpunkte der beiden Linien festgestellt werden. Auch die Linie ZW ist nur der Vollständigkeit wegen in das Diagramm eingezeichnet worden, um auf solche Weise den Anschauungen über den Verlauf dieser Linie eindeutigen Ausdruck zu verleihen; sie begrenzt das Gebiet des reinen Dampfes nach der einen Seite und das des Dampfes und Graphits nach der anderen.

Da der Dampfdruck des Graphits bis zu Temperaturen nahe an 3000° hinauf sehr klein sein dürfte, so bedeutet eine Zunahme der Kohlenstoffkonzentration im Dampf ein Stabilerwerden des Carbids im Gaszustand mit steigender Temperatur. Bei 1526° ist dasselbe nur bis zu einem Betrag von 1.94% Kohlenstoff neben Mangan im Dampfzustand möglich, denn bis zu diesem Betrag zerfällt nach meinen Verdampfungsversuchen eine 7.12% C enthaltende Mangan-Mangancarbidschmelze unter 30 mm Druck in Mangan- und Mangancarbiddampf. Es ist dies insofern überraschend, als die Dissoziation des Trimanganocarbids in Mangan und Kohlenstoff in der Schmelze

[1] Burgess Waltenberg, *Bull. Bur. of Standarts* **10** (1913).

nur außerordentlich geringfügig sein kann, entsprechend der unmerkbar kleinen Löslichkeit des Kohlenstoffes als solchen in diesen Schmelzen und insofern auch, als der Kohlenstoffgehalt der Schmelzen, deren Zusammensetzung bei 1260° fast genau der Formel Mn_3C entspricht, mit steigender Temperatur keine Abnahme, sondern Zunahme zeigt. Der Betrag von 7.12% Kohlenstoff der Manganschmelze im Punkte *Y* ist um 0.35% größer als derjenige einer Schmelze, welche allein aus Trimanganocarbid bestünde. Es könnte dies eine Erklärung finden entweder mit der Annahme, daß sich Kohlenstoff in dem Trimanganocarbid bis zu diesem Betrag als solcher löst, oder daß aus dem Trimanganocarbid durch weitere Kohlenstoffaufnahme ein kohlenstoffreicheres Carbid hervorgeht. Sofern die bis jetzt unwidersprochene Hypothese richtig ist, daß Kohlenstoff, der als solcher in flüssigen Metallen gelöst ist, bei Auflösen dieser Metalle in Säuren auch als solcher zurückbleibt, während Carbidkohlenstoff hierbei hydriert wird, hat nur die zweite der genannten Annahmen eine Berechtigung, denn rasch abgekühlte Schmelzen aus der Linie *D Y* hinterließen beim Auflösen in Salzsäure niemals auch nur Spuren von elementarem Kohlenstoff, obwohl ihr Kohlenstoffgehalt größer als der für das Trimanganocarbid berechnete war; in den langsam abgekühlten Schmelzen dagegen fand sich immer Graphit. Die Gültigkeit obiger Hypothese vorausgesetzt, erlauben meine Versuche nun auch wieder umgekehrt den Schluß, daß die Löslichkeit von Kohlenstoff als solcher in Manganschmelzen auch oberhalb 1526° unmeßbar klein ist.

Bemerkenswert ist schließlich auch noch die geringe Siedepunkterhöhung, welche durch die Gegenwart des Trimanganocarbids im Mangan veranlaßt wird; sie legt den Schluß nahe, daß der Partialdampfdruck des Trimanganocarbids bei ähnlichen Temperaturen von demjenigen des reinen Mangan nicht allzuweit entfernt sein kann.

2. Nickel und Kohlenstoff.[1]

a) Grenzlinie zwischen dem Gebiet der reinen Schmelze und dem der Schmelze und Mischkristalle.
(*A B* im Diagramm Nr. 2 und 2a.)

In dem anliegenden Teildiagramm zum Zustandsdiagramm Nr. 2 dieser Arbeit sind die von Friedrich und Leroux und die von mir

[1] Literatur: Friedrich und Leroux, *Metallurgie* 7, 10. — Ruff und Martin, *Metallurgie* 9, 143.

ermittelten Werte eingetragen, welche der Führung der Linie AB und der Skizzierung der Linie BE und AE zugrunde gelegt wurden.

Zur Ermittelung meiner Werte wurden, von kohlenstoffreicheren Legierungen ausgehend, Nickel-Kohlenstofflegierungen mit bestimmtem Kohlenstoffgehalt hergestellt; diese wurden im elektrischen Ofen eingeschmolzen und dann erstarren gelassen, wobei mittels eines Thermoelementes Abkühlungskurven aufgenommen wurden, welche mehr oder weniger deutlich den Zeitpunkt der beginnenden Erstarrung und den Haltepunkt des Eutektikums erkennen ließen.

1. Herstellung der kohlenstoffreicheren Nickellegierungen.

In dem elektrischen Ofen (Skizze II) wurden 100 g Nickel (Elektrolytnickel von Pfannenstiel mit 0.09% Cu, 0.11% Fe und Spuren von Pb und Si)[1], nachdem es oberflächlich von anhaftenden Schmutzteilchen befreit worden war, in einem Kohletiegel langsam eingeschmolzen und bei 1450—1500° $^1/_2$ Stunde gehalten; der Tiegel wurde dann abgestürzt, der Regulus gesäubert (vgl. II. 2 u. 4) und analysiert. Die folgende Tabelle gibt die Analysen der verschiedenen Legierungen wieder:

System Ni—C.

Tabelle 1.

Bezeichnung	Anal. Nr.	Substanz	Gef. CO_2	Gef. % C	Mittelwert
NiA	1	1.1228	0.1018	2.47	2.43%
	2	1-3030	0.1141	2.39	
NiB	1	0.6615	0.0707	2.91	2.83%
	2	0.5923	0.0598	2.75	
NiD	1	0.9315	0.0898	2.63	2.56%
	2	0.9080	0.0831	2.50	
NiE	1	0.5896	0.0490	2.27	2.30%
	2	0.5534	0.0476	2.34	

2. Herstellung der Nickel-Kohlenstofflegierungen mit bestimmtem Kohlenstoffgehalt.

Abgewogene Mengen obiger Legierungen wurden mit reinem Nickel in reiner Wasserstoffatmosphäre in dem gewünschten Verhältnis in Magnesiatiegeln eingeschmolzen. Der in jedem Einzel-

[1] Ruff und Martin, *Metallurgie* 9, 143.

fall gewünschte Kohlenstoffgehalt, das Mengenverhältnis von kohlenstoffreichem und reinem Nickel, sowie der durch die Analyse der Reguli gefundene wirkliche Kohlenstoffgehalt der Schmelzen sind aus nachstehender Tabelle ersichtlich:

System Ni—C.

Tabelle 2.

Bezeichnung	Ber. C-Gehalt	C-reicheNi-Menge	Reines Ni	Gef. C-Gehalt
NiC VIIg	0.48%	4.24 NiB 4.94 NiA	20.76 20.06	0.50%
NiC XV	0.80%	8.69 NiE	16.31	0.82%
NiC XIV	1.25%	12.21 NiD	12.79	0.965%
NiC XI	1.00%	9.77 NiD	15.24	1.02%
NiC VIb	1.44%	12.72 NiB	12.28	1.44% 1.40%
NiC X	1.50%	14.65 NiD	10.35	1.60%
NiC VIIIb	2.0 %	19.53 NiD	5.47	1.99%

3. Aufnahme der Abkühlungskurven und Versuchsergebnisse derselben.

Über die Apparatur, die Temperaturmessung mittels des Thermoelementes bzw. Wannerpyrometers, die Aufnahme der Abkühlungskurven, sowie über das Abschrecken der Schmelzen und Analyse derselben ist unter II. 1—4 berichtet worden. Das Ergebnis der Versuche ist in den beiden folgenden Tabellen (System Ni—C, Tabellen 3 u. 4) zusammengestellt worden; die erhaltenen Werte wurden dann in das Teildiagramm zum Zustandsdiagramm Nr. 2 neben denjenigen von Friedrich und Leroux eingezeichnet.

System Ni—C.

Tabelle 3.

Bezeichnung	Gefund. Cu-Schmelzpunkt	Thermoelement-Korrektur
NiC VIIg	1108	−25
NiC XV	1109	−26
NiC XIV	1110	−27
NiC XI	1116	−33
NiC VIb	1116	−33
NiC XII	1115	−32
NiC XIIIb	1110	−27

Der Schmelzpunkt von reinem Nickel wurde zu 1452° angenommen, wie er von Day und Sosmann 1910 gefunden worden ist. So große Sorgfalt auch darauf verwandt worden ist durch Fernhaltung aller störenden Einflüsse einen Fortschritt in der Genauig-

System Ni—C.

Tabelle Nr. 4.

Bezeichnung	Gesamt-C-Bestimmung					Korrig. Temp.		Ungefähre Haltezeit	Bemerkungen
	Anal. Nr.	Substanz	Gef. CO_2	% C	Mittelwert	d. beginn. Kristallis.	des Eutekt.		
NiC VII g	1	0.8736	0.0161	0.503	0.50	1420	1304	1′	—
	2	1.3195	0.0224	0.496					
NiC XV	1	0.8319	0.0263	0.862	0.82	1396	1310	2.5′	—
	2	0.6468	0.0192	0.805					
NiC XIV	1	1.1606	0.0392	0.921	0.97	1350	1311	4.5′	—
	2	0.6940	0.0257	1.009					
NiC XI	1	1.2373	0.0420	0.926	1.02	1366	1313	2′	—
	2	1.2969	0.0526	1.106					
NiC VI b	1	0.6591	0.0341	1.411	1.44	1365	—	—	2 Kurv. aufgen.; b. d. 1. Kurve theor. C-Geh. b. d. 2. Kurve gef. C-Geh. angen.
	2	0.5749	0.0294	1.395	1.40	1375	—	—	
NiC XII	1	0.9795	0.0599	1.668	1.60	1355	—	4.5′	2 Kurven aufgenomm.
	2	0.9798	0.0550	1.531		1349	1325		
NiC XIII b	1	0.9734	0.0674	1.932	1.99	1328	1311	4.6′	—
	2	1.0275	0.0768	2.038					

keit der Beobachtungen gegenüber denselben von Friedrich und Leroux zu erreichen, so ist der Erfolg doch ein nur mäßiger geblieben. Die Entkohlung während der Versuche wurde durch Arbeiten in Stickstoffatmosphäre, die Aufnahme von Verunreinigungen durch Arbeiten in Magnesiatiegeln verhindert; die Abkühlung geschah sehr langsam, der Heizstrom wurde vorsichtig vermindert, und das Thermoelement vor und nach dem Versuch öfters kontrolliert. Der Hauptzweck der Versuche war zwar erreicht: die Richtigstellung des Schnittpunktes B der Linie AB mit der eutektischen Linie EB, welcher vorher mit den Löslichkeitsbestimmungen von Ruff und Martin nicht in Einklang zu bringen gewesen war, aber der Verlauf dieser Linie im oberen Teil ließ sich doch nur annäherungsweise feststellen, da die ermittelten Punkte allein durch weitgehende Extrapolation zu einer einheitlichen Kurve vereint werden konnten. Bei der Feststellung der richtigen Werte ließ ich mich von dem Gedanken leiten, daß eine Unterkühlung der Schmelze bei der beginnenden Ausscheidung der Mischkristalle um so leichter eintritt, je weniger Carbid die Schmelze enthält, und daß dementsprechend die Schmelze mit höherem Carbidgehalt die richtigsten Werte für die beginnende Erstarrung liefern mußte.

Für die eutektische Linie wurde fast dieselbe Temperatur ge-

funden, wie von Friedrich und Leroux, welche 1307—1318° angeben, während ich im Mittel 1311° gefunden habe.

b) Nachprüfung des Verlaufes der von Ruff und Martin erhaltenen Kurve *BDY*.

Durch die unter III. 2 a ausgeführten Versuche war die Lage von *B* ermittelt worden, es galt nunmehr aber noch den Verlauf von *BD* zwischen 1311 und 1560° sicherzustellen. Von 1560° ab war die Löslichkeit von Kohlenstoff im flüssigen Nickel bis 2500° von Ruff und Martin untersucht worden. Eine Extrapolation aus diesen Werten bis 1311° herunter erschien zu unsicher, abgesehen davon, daß eine besondere Löslichkeitsbestimmung in diesem Temperaturgebiet bis zu einem gewissen Grade auch eine Prüfung der früher ermittelten Werte ermöglichte. Waren die früheren Bestimmungen richtig, so mußte der erhaltene Wert in die Verlängerung des Ruff-Martinschen Kurvenzuges fallen.

Zu diesem Zwecke wurden im Kohletiegel 100 g Nickel eingeschmolzen, zwischen 1400 und 1450° $^1/_2$ Stunde gehalten und dann abgeschreckt. Die genau gemessene Temperatur im Augenblicke des Abschreckens ergab 1432°, und die Analyse einen Kohlenstoffgehalt von 2.3%. Die genaueren Analysenresultate sind S. 31, Tab. 1 unter NiE angegeben. — Wurde dieser Wert in das Zustandsdiagramm eingezeichnet, so ergab sich, daß er in die Fortsetzung des Ruff-Martinschen Kurvenzuges nach dem unteren Temperaturgebiet hin fiel; dieser schnitt die eutektische Linie fast genau in *B*. Damit erhielten ebenso die oben gefundene Lage dieses Punktes *B*, wie der von Ruff und Martin angenommene Verlauf der Linie *BD* eine wertvolle Bestätigung. Eine Nachprüfung des weiteren Verlaufes der Kurve *BDY* erwies sich als nicht nötig, weil eine solche bereits von Ewald Gersten[1]) durchgeführt worden war; Gersten hatte gefunden: bei 1645° 2.79% C, bei 1835° 3.54% C und bei 2075° 5.70% C, also in den beiden ersten Bestimmungen 0.1—0.2% C mehr, in den letzten genau so viel C wie nach der Ruff-Martinschen Kurve zu erwarten war.

c) Siedetemperatur einer an Kohlenstoff gesättigten Nickel-Kohlenstofflösung (*ZY*).

Es wurden drei Versuche gemacht und wie unter III. 6 a beschrieben ausgeführt; das Ergebnis war folgendes:

[1] *Metallurgie* 9, 145, Anmerk. 1.

System Ni—C.

Tabelle 5.

Versuch Nr.	Beginn des Siedens	Starkes Spritzen	Druck in m/m Hg
1	2494	—	30.4
	—	2516	38,4
2	2486	—	27.7
	—	2504	35.7
3	2535	—	55.2
	—	2622	55.2

Es wurde von Versuch 1 und 2 der Mittelwert berechnet und dieser dann graphisch mit dem dritten Wert kombiniert; bei dem dritten Versuch wurde absichtlich ein Druck von ca. 50 mm im Ofeninnern hergestellt. Es ergab sich so für das beginnende Sieden einer an Kohlenstoff gesättigten Nickellösung für 30 mm 2490°. Bei dieser Temperatur endet unter 30 mm Druck also die Linie DY, und der Kohlenstoffgehalt einer für diese Temperatur gesättigten Schmelze beträgt 6.3%, wie sich aus dem Diagramm entnehmen läßt.

d) Siedetemperatur des reinen Nickels.

Zur Bestimmung von X wurden drei Siedepunktsbestimmungen von reinem Nickel im Zirkontiegel — wie unter II. 6 b beschrieben — gemacht. Die Resultate waren folgende:

System Ni—C.

Tabelle 6.

Versuch Nr.	Beginn des Siedens	Starkes Spritzen	Druck in m/m Hg
1	2348	2368	31.7
2	2332	2360	28.8
3	2344	2365	30.2

Das arithmetische Mittel aus den drei Versuchen ergibt für den Siedepunkt des reinen Nickels 2341° bei 30 mm Druck; dieser Wert wurde in das Diagramm eingetragen und damit der Punkt X festgelegt. Die Verbindungslinie XY vereint die Siedepunkte aller 0—6.3% C enthaltenden Nickellösungen.

e) Zusammensetzung des Dampfes einer siedenden an Kohlenstoff gesättigten Nickellösung.

Um das Diagramm des Nickels zu vervollständigen war nun noch die Lage von Z auf ZY, die Zusammensetzung des Nickel-

dampfes zu ermitteln. Von den unter II. 7 a—c beschriebenen beiden Verfahren wurde bei dem Nickel-Kohlenstoffsystem das zweite Verfahren verwendet, nachdem eine Reihe von Vorversuchen gezeigt hatte, daß sich der beim Verdampfen aus der Schmelze ausscheidende Graphit zusammen mit den letzten Schmelzresten so fest an die Wandungen des Tiegels ansetzte, daß deren Entfernung aus dem Tiegel nicht möglich war, ohne Teile des Tiegels mit abzunehmen. Das im Rückstand verbliebene Nickel wurde in Salpetersäure gelöst, aus der Lösung als Nickelhydroxyd gefällt, geglüht und als Nickeloxyd gewogen. Das Ergebnis der Versuche ist in der folgenden Tabelle niedergelegt (System Ni—C; Tab. 7); sie enthält nur zwei Versuche, da deren Ergebnis so vorzügliche Übereinstimmung zeigt, daß von weiteren Abstand genommen werden konnte.

Für die Korrektur des Verlustes des Tiegels während des Verdampfens wurde (0.0028 ± 0.0002) g bestimmt. Der 10 Minuten bei 2400° erhitzte Tiegel wurde 50 Minuten auf 2500° erhitzt und die Temperatur dann innerhalb 30 Minuten auf 2700° erhöht. Das Ergebnis der beiden Versuche ist folgendes:

	I.	II.
Tiegel geglüht 10 Minuten auf 2400° . .	12.7623	12.5394
Dann erhitzt auf 2500° 50 Minuten . . .	12.7597	12.5364
Gewichtsverlust	0.0026	0.0030

also Korrektur $w = (0.0028 \pm 0.0002)$ g.

System Ni—C.

Tabelle 7.

Bezeichnung	*a* g Ni vor dem Verdampfen i. den ausgeglüht. Tiegel eingewogen	*e* g Ni im Rückstand quantitativ bestimmt	*f* g Ni die verdampft sind $a - e$	*p* Verlust des Tiegels während des Verdampfens	*p'* Korrigierter Verlust des Tiegels; Korrektur $w = 0.0028 \pm 0.0002$	*h* g C die verdampft sind $p' - f$	*i* Gew. % C im Dampf $\frac{h \cdot 100}{p'}$
Ni XIV	1.4611	—	1.4611	1.4685	1.4657 ±0.0002	0.0046 ±0.0002	0.31 ±0.014
Ni XV	1.0243	0.0005	1.0238	1.0291	1.0263 ±0.0002	0.0025 ±0.0002	0.24 ±0.020

Bei beiden Versuchen wurde das Metall bis ca. 1800° eingeschmolzen, dann wurde innerhalb 15—25 Minuten der Heizstrom verstärkt, daß 2490° erreicht wurden. Bei 2490—2500° wurde dann ca. 50 Minuten gehalten und die Temperatur sodann — ebenfalls langsam — bis ca. 2650—2700° gesteigert. Es ergaben sich somit für den C-Gehalt des Dampfes im Mittel 0.28 ± 0.017 %.

f) Das Diagramm
(vgl. Diagramm Nr. 2 und 2 a).

Mit Hilfe der vorstehenden Zahlen ließ sich nun auch das Temperaturkonzentrationsdiagramm des Nickel-Kohlenstoffsystems ebensoweit vervollständigen, als dies beim Mangan-Kohlenstoffsystem der Fall gewesen war. Es ergab sich das Zustandsdiagramm Nr. 2 dieser Arbeit und das dazugehörige Teildiagramm.

Die Linie AB der beginnenden Ausscheidung der Mischkristalle weicht in ihrem oberen Teil fast gar nicht, in ihrem unteren Teil nur wenig von der durch Friedrich und Leroux gezeichneten ab, sie schneidet die eutektische Linie EB in B, d. h. bei einem Kohlenstoffgehalt der Schmelze von 2.20%. Friedrich und Leroux hatten in ihrer Arbeit als wahrscheinlichen Kohlenstoffgehalt des eutektischen Punktes B einen solchen von 2.0—2.5% bezeichnet.

Als Temperatur der eutektischen Erstarrung habe ich 1311° angenommen und zur Zeichnung benutzt, in Übereinstimmung mit Friedrich und Leroux, die 1308—1313° angegeben haben.

Das Ende der eutektischen Linie E, welches den Kohlenstoffgehalt der bei der eutektischen Temperatur gesättigten Mischkristalle angibt, haben Friedrich und Leroux bei 1.4% angenommen. Ich habe eine Haltezeit mit Sicherheit noch bei einem Kohlenstoffgehalt von 0.5% feststellen können. In Anbetracht der starken Unterkühlung, welche Nickel-Kohlenstoffschmelzen mit mehr als 1% Kohlenstoff zeigen, waren zur Extrapolation für den Punkt E nur die Haltezeiten der Schmelzen mit 0.5, 0.82 und 0.97% Kohlenstoff zu verwenden und aus diesen ergab sich als Kohlenstoffgehalt der bei 1311° gesättigten Mischkristalle ein solcher von etwa 0.3%. In Wirklichkeit dürfte er, da die eutektische Linie mit kleiner werdendem Kohlenstoffgehalt der Schmelzen bis etwa 1300° etwas nach unten ausbiegt, noch etwas höhere Beträge, bis etwa 0.35% erreichen.

Der Punkt B liegt genau auf dem Kurvenzug YDB, dessen Verlauf durch die Versuche von Gersten und mir nunmehr völlig sichergestellt sein dürfte. Von 2.20% Kohlenstoff ab bei 1311° nehmen die Schmelzen diesem Kurvenzug entlang bis etwa 6.38% Kohlenstoff bei 2100° auf. Jenseits dieser Temperatur ist eine nicht erhebliche aber doch deutliche Abnahme des Kohlenstoffs zu verzeichnen. Es mag auch hier wieder darauf hingewiesen werden, daß der Kohlenstoffgehalt der Schmelzen im Punkte D genau dem-

jenigen eines Trinickelocarbids (Ni_3C) entspricht, und es erscheint mir deshalb, und mit der Annahme, daß die Löslichkeit des Kohlenstoffs als solcher in diesen Schmelzen eine außerordentliche kleine ist, die von Ruff gegebene Deutung dieses Punktes durchaus wahrscheinlich.

Bei 2490° und 30 mm Druck siedet eine etwa 6,3% Kohlenstoff enthaltende Nickellösung und zerfällt dabei in Graphit und einen Dampf mit nicht mehr als 0.28% Kohlenstoff. Dem gibt der Punkt *Z* der Linie *ZY* Ausdruck.

Die Siedetemperatur des reinen Nickels bei 30 mm Druck habe ich zu etwa 2340° gefunden. Beim Nickel ist der Unterschied der Siedetemperaturen des reinen und des an Kohlenstoff gesättigten Nickels also größer als beim Mangan und der Zerfall des in der Schmelze enthaltenen Carbids bei Übergang in den Dampf ein weitergehender. Der Verlauf der Linien *XZ*, *XY* und *ZW* ist wie bei dem System Mangan-Kohlenstoff ganz hypothetisch und nur der Vollständigkeit wegen wenigstens gestrichelt angedeutet worden.

3. Eisen-Kohlenstoff.[1]

a) Verlauf von *BDHY* im Diagramm des Eisen-Kohlenstoffsystems.

Da die Richtigkeit des Verlaufs der Kurve *BDHY* des Ruff-schen Temperaturkonzentrationsdiagramms mehrfach angezweifelt worden ist, sind in dem in Frage kommenden Gebiet von 1300 bis 2500° sieben neue Löslichkeitsbestimmungen ausgeführt worden.

Je 25—30 g Eisen[2] von folgender Zusammensetzung:

C	4.13%[3]
Si	0.074%
S	0.006%
Mn	0.15%
P	0.02%
Cu	0.005%

wurden im Kohletiegel im elektrischen Ofen langsam eingeschmolzen, bei der gewünschten Temperatur 25—30 Minuten gehalten und dann

[1] Literatur: Ruff und Goecke, *Metallurgie* 8, Heft 14, S. 417. — Ruff, *Metallurgie* 8, Heft 15 und 16, S. 1. — Smits, *Zeitschr. f. Elektrochem.* (1912) 18, Heft 2, S. 51. — Wittorf, *Journ. d. Russ. Phys. chem. Ges.* Teil 43, Heft 3, S. 505 (1911), Heft 9, S. 1613. — Heyn, Mitteilg. d. Int. Verb. f. Materialprüf. d. Techn. 1912, Bd. II, Nr. 11, S. 1.

[2] Von Herrn Geheimrat Wüst, Aachen.

[3] Ich fand 4.09% C.

abgeschreckt; die Reguli wurden sodann gesäubert und analysiert. Die Apparatur war die unter II. 2, die Arbeitsmethode die unter II. 5 beschriebene.

Zur Temperaturmessung wurde bei der Schmelze Fe I (siehe die folgende Tab. 8) das Thermoelement, bei allen folgenden Schmelzen das Wannerpyrometer Nr. 236 benutzt, welches durch Bestimmung des Kupferschmelzpunktes geeicht worden war. Bei der Schmelze Fe I wurde in Wasserstoffatmosphäre gearbeitet und die Schmelze selbst auf das kalte Metall des Abstürzrohres abgeschreckt; alle anderen Schmelzen wurden im Vakuum hergestellt und in Öl abgeschreckt, mit Ausnahme der Schmelze Fe II, bei welcher das Abstürzrohr mit Wasser gefüllt war. Die Abschrecktemperaturen und das Ergebnis der Analysen sind aus der folgenden Tabelle zu ersehen.

System Fe—C.

Tabelle 1.

Bezeichnung	Anal. Nr.	Gesamt-C-Bestimmung			Mittelwert	Abschrecktemperatur
		Substanz	gefund. Cd_2	% C		
Fe I	1	0.7045	0.1243	4.812	4,82	1333
	2	0.7196	0.1273	4.825		
Fe II	1	0.4701	0.1048	6.080	6.11	1699
	2	0.5075	0.1143	6.142		
Fe III	1	0.4620	0.1132	6.682	6.66	1906
	2	0.4407	0.1074	6.646		
Fe IV	1	0.3619	0.0942	7.099	7.08	2074
	2	0.4196	0.1087	7.065		
Fe V	1	0.4458	0.1393	8.522	8.56	2194 (41 mm)
	2	0.4440	0.1399	8.595		
Fe VI	1	0.3790	0.1222	8.793	8.82	2282 (27 mm)
	2	0.3398	0.1101	8.837		
Fe VII	1	0.5670	0.1689	8.124	8.14	2430 (34 mm)
	2	0.5070	0.1516	8.155		

Ein Vergleich der von mir ermittelten Werte mit den von Ruff und Goecke gefundenen ergibt eine vollkommene Übereinstimmung in bezug auf die Kurvenzüge *BD* und *DH*; für *DY* liegen die Werte innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler.

b) Siedetemperatur einer an Kohlenstoff gesättigten Eisen-Kohlenstofflösung.

Die Versuche wurden genau so ausgeführt wie die entsprechenden bei dem Mangan-Kohlenstoff- und Nickel-Kohlenstoffsystem. Die „Temperaturen des starken Spritzens“ der Schmelze (vgl. bei

Mangan und Nickel) konnten nicht angegeben werden, da einerseits sofort nach dem beginnenden Sieden starke Dampfentwickelung auftrat, welche die Ablesungen mit dem Wannerpyrometer beeinflußte, andererseits infolge der hohen Temperatur, bald nachdem das Sieden begonnen hatte, das Heizrohr des elektrischen Ofens durchbrannte. Das Versuchsergebnis war folgendes:

System Fe—C.

Tabelle 2.

Versuch Nr.	Beginn des Siedens	Starkes Spritzen	Druck in mm Hg
1	2660	—	34.9
2	2643	—	38.9
3	2654	—	35.2

Das arithmetische Mittel ist: 2652° bei 36,3 mm Druck. Die Beobachtungen sind nicht genau genug, als daß eine Extrapolation auf 30 mm möglich wäre; es kommt hinzu, daß die die Siedetemperaturen des reinen Eisens betreffenden Beobachtungen des folgenden Abschnittes überhaupt zu keinem eindeutigen Ergebnis führten, und eine Berücksichtigung des dort beobachteten Druckes nicht genommen werden brauchte. Die Linie $X|Y$ lasse ich dementsprechend bei 2650° enden. Der Kohlenstoffgehalt einer bei dieser Temperatur siedenden Eisenschmelze beträgt dann etwa 7.4%, wie aus dem Diagramm zu ersehen ist.

c) Siedetemperatur des reinen Eisens.

Es wurden reinstes schwedisches Hufnageleisen und Zirkontiegel verwendet, die bei 2400° vorher eine Stunde ausgeglüht waren, und drei Versuche ausgeführt. Bis zu etwa 2400° wurde, abgesehen von einigen kleinen Blasen, kein Sieden beobachtet, dann trat starke Nebelbildung infolge der Verdampfung des Zirkondioxyds im Ofen ein, die eine Ablesung mit dem Wannerpyrometer unmöglich machte; aus diesem Grunde wurden die Versuche abgebrochen.

1. Versuch: Bis 2396° bei 29 mm Druck kein Sieden und keine Schmelze mehr im Tiegel bemerkbar.

2. Versuch: Bis 2406° bei 36 mm Druck kein Sieden und dann Sinken des Druckes und Nebelbildung beobachtet.

3. Versuch: Bis 2384° bei 59 mm Druck kein Sieden und alsdann sehr schnelles Sinken des Druckes und Nebelbildung bemerkbar.

Bei der Verwendung ungebrannter Zirkontiegel wurde ein Sieden bei wesentlich niedrigeren Temperaturen (bei ca. 2250°) beobachtet;

es handelte sich hier aber um eine Entgasung dieser Tiegel, was eben daraus hervorgeht, daß ein frühes Sieden in Tiegeln, welche vorher gebrannt worden waren, nicht mehr eintrat. Auch in den bei 2400° vorgebrannten Zirkontiegeln schleuderte in einem Falle (1. Versuch) eine vorzeitige Blasenbildung, welche man als Sieden der Schmelze hätte deuten können, diese schon unterhalb etwa 2400° aus dem Tiegel; bei den beiden anderen Versuchen war ein Sieden bis 2400° sicher nicht eingetreten.

Das Ergebnis der Versuche läßt sich dahin zusammenfassen, daß reines Eisen unter etwa 30 mm Druck bei etwa 2400° noch nicht siedet; dementsprechend wurde die Temperatur des Siedens von reinem Eisen mit etwa 2450° in das Diagramm eingetragen.

Greenwood[1] gibt für das Sieden des Eisens eine Temperatur von 2450° unter Atmosphärendruck an; da er mit Magnesia gefütterte Graphittiegel verwendet und selbst angibt, daß bei höheren Temperaturen die Reaktion zwischen Magnesia und Eisen eine sehr lebhafte ist, dürfte diese als „Sieden" bezeichnete Temperatur doch eine zu niedrige sein und das scheinbare Sieden durch Entgasung der Magnesia oder Reaktion dieser mit dem Graphit des Tiegels hervorgerufen sein. Daß unter Atmosphärendruck bei ca. 2000° bereits eine sehr heftige Reaktion zwischen Magnesia und Graphit stattfindet, haben Ruff und Seiferheld bereits beobachtet.[2]

d) Zusammensetzung des Dampfes einer siedenden an Kohlenstoff gesättigten Eisenlösung.

Zur Vervollständigung des Temperaturkonzentrationsdiagramms des Eisen-Kohlenstoffsystems war noch die Lage von Z auf ZY zu finden, also die Zusammensetzung des Dampfes der siedenden an Kohlenstoff gesättigten Eisenlösung.

Die Versuche wurden wie unter II. 7a und b ausgeführt und nach dem zweiten Verfahren berechnet (II. 7c). Verwendet wurde das Eisen mit 4.09% Kohlenstoff, welches zu den Löslichkeitsbestimmungen gedient hatte.

Die Berechnung mußte dieses Kohlenstoffgehaltes wegen wie folgt geändert werden: Die Menge des Eisens, welche tatsächlich zum Verdampfen gebracht wurde (bezeichnet mit a) entsprach nicht mehr der in den Tiegel vor der Verdampfung eingewogenen Gramm Eisen (m), sondern war um die in m Gramm enthaltenen Gramm

[1] *Z. f. Elektrochem.* 8, 323.
[2] *Z. anorg. Chem.* 82, 379.

Kohlenstoff geringer, die mit s bezeichnet seien; $s = \frac{4.09 \cdot m}{100}$; es ist dann $a = m - s$; somit wird f (die Menge des verdampften Eisens) $= a - e$, wenn e die Anzahl Gramm Eisen sind, welche im Rückstand nach dem Verdampfen quantitativ bestimmt wurden, w wurde aus zwei Versuchen mit (0.0019 ± 0.0002) g bestimmt:

	I.	II.
Tiegel geglüht 10′ auf 2400° . .	12.4190	12.6355
dann erhitzt 10′ auf 2700° . . .	12.4169	12.6338
Gewichtsverlust	0.0021	0.0017

also Korrektur $w = (0{,}0019 \pm 0{,}0002)$ g.

Die Bestimmung des Eisengehaltes im Rückstand wurde auf titrimetrischem Wege ausgeführt. Der Titer der $KMnO_4$-Lösung war vorher genau bestimmt und die benutzte Pipette geeicht worden. Der gesamte Tiegelinhalt nach dem Verdampfen wurde mit verdünnter Schwefelsäure so lange gekocht (Bunsenventil), bis keine Gasentwickelung mehr bemerkt werden konnte, dann schnell filtriert, ausgewaschen und auf 250 ccm aufgefüllt; 40 ccm wurden zu jeder einzelnen Titration mit der geeichten Pipette entnommen, und der Titer der $KMnO_4$-Lösung wurde des öfteren neu eingestellt.

Es wurde bei jedem Versuch langsam angeheizt bis ca. 1800 bis 1900°, dann wurde der Heizstrom plötzlich so weit verstärkt, daß die Temperatur von 2700° erreicht wurde. Bei dieser Temperatur wurde gehalten, jedoch war dies bei allen Versuchen nur ca. 10 Minuten lang möglich, da alsdann fast stets das Heizrohr durchbrannte. Die folgende Tabelle enthält das Ergebnis zweier Versuche; in Anbetracht ihrer Schwierigkeit und der trotzdem befriedigenden Übereinstimmung, welche sie aufweisen, wurde von weiteren abgesehen.

System Fe—C.

Tabelle 3.

Bezeichnung	m g Fe vor d. Verdampfen in den Tieg. eingewog.	s C-Gehalt des eingewog. Fe; C-Gehalt von m	a g Fe angewendet; $m - s$	e g Fe im Rückstand quantitat. bestimmt	f g Fe, die verdampft sind; $a - e$	p Verlust d. Tieg. während des Verdampfens	p' Korr. Verlust d. Tiegels; Korr.: $w = 0.0019 \pm 0.0002$	h g C, die verdampft sind $p' - f$	i Gew.-% C im Dampf $\frac{h : 100}{p}$
Fe VI	1.1078	0.04530	1.06250	0.5843	0.4782	0.4843	0.4824 ± 0.0002	0.0042 ± 0.0002	0.87 ± 0.041
Fe VII	1.2247	0.05009	1.17461	0.5985	0.5761	0.5836	0.5817 ± 0.0002	0.0056 ± 0.0002	0.96 ± 0.034

Es wurde also ein Kohlenstoffgehalt von im Mittel $0.92 \pm 0.038\,\%$ gefunden. Dieser Wert wurde in das Zustandsdiagramm des Eisen-Kohlenstoffsystems eingetragen, welches dadurch die beiliegende Form (vgl. Zustandsdiagramm Nr. 3 dieser Arbeit) erhalten hat.

e) Das Diagramm
(vgl. Diagramm Nr. 3 dieser Arbeit).

In dem Verlauf der Linie *BDHY* hat sich durch meine Versuche gegenüber dem von Ruff und Goecke Festgestellten nichts Wesentliches geändert, aber gerade hierin liegt deren Bedeutung. Nachdem Wittorf auf Grund seiner — freilich weit weniger exakt durchgeführten — Versuche einen ganz anderen Verlauf der Kurve *BDHY* gefunden hatte[1], und Heyn auf dem VI. Kongreß des Verbandes für die Materialprüfungen der Technik (New York, September 1912) die Ansicht ausgesprochen hatte[2], daß infolge der „verhältnismäßig geringen Anzahl von festgestellten Punkten der Linie *BDHY* der Knick bei *D* einem Zufall seine Entstehung verdanke", dürften nunmehr die bestehenden Zweifel an der Richtigkeit der Ruffschen Kurve behoben sein. Trotz wesentlich längerer Erhitzungsdauer haben meine Zahlen praktisch denselben Kohlenstoffgehalt ergeben, wie die früher von Ruff und Goecke gefundenen. Damit ist die Vollständigkeit der Sättigung der Schmelzen mit Kohlenstoff in den von Ruff und Goecke untersuchten Fällen und die Brauchbarkeit ihres Verfahrens erwiesen. Mit dem Vorhandensein der beiden Knicke bei *D* und *H* und dem Fehlen aller weiteren, die Wittorf gefunden hat, muß also endgültig gerechnet werden. Zweifel sind nur noch bezüglich ihrer Deutung möglich, daß der Knick bei *D*, welcher genau da liegt, wo die Schmelze die Zusammensetzung Fe_3C hat, ein Kennzeichen dafür ist, daß die Schmelze der Hauptsache nach aus diesem Carbid besteht. Wie Ruff angenommen hat, wird dies heute auch von Smits nicht mehr angezweifelt. Eine andere Frage ist es, ob der Punkt *H* in ähnlicher Weise kennzeichnend für ein Diferrocarbid sein kann, oder ob dessen Lage eine mehr zufällige ist, bedingt durch den gewählten Druck im Ofen, indem der Zweig *HY* ein Teil des Siedebildes ist, wie Heyn angenommen hat; eine andere Frage ist es auch, ob im Punkte *H* etwa ein Wechsel des Bodenkörpers etwa derartig auftritt, daß an Stelle des

[1] Wittorf, *Journ. d. Russ. Phys. chem. Ges.*, Teil 43, Heft 3, S. 505, 1911, Heft 9, S. 1613.

[2] Heyn, Mitt. d. Int. Verb. f. Materialprüf. d. Techn., 1912, Bd. II, Nr. 11, S. 1.

Graphits ein neues Carbid tritt, wie solches Smits annahm und in den Versuchen Wittorfs eine scheinbare Bestätigung fand. Da der Punkt *H* schon bei etwa 2220° liegt, während das Sieden reinen Eisens erst oberhalb 2400°, und dasjenige von an Kohlenstoff gesättigtem Eisen erst bei 2650° zu beobachten ist, so ist die Heynsche Annahme nicht besonders wahrscheinlich; es kommt noch hinzu, daß im Falle ihrer Richtigkeit die Lage des Punktes *H* von dem Druck stark abhängig erscheinen müßte; solches scheint aber nicht der Fall zu sein, denn weder bei meinen Versuchen, noch bei denjenigen von Ruff und Goecke war es möglich, immer bei ein und demselben Druck zu arbeiten; derselbe schwankte etwa zwischen 20 und 70 mm, und trotzdem lagen alle ermittelten Zahlen innerhalb der durch die Versuchsfehler (Sättigungsgrad, Temperaturbestimmung) bedingten Grenzen auf ein und derselben Linie. Man hätte versuchen können, den Heynschen Ideen noch weiter zu folgen und noch eine besondere Versuchsreihe bei höheren Drucken durchzuführen; ich nahm hiervon aber Abstand, da bei solchen Drucken eine starke Nebelbildung über der Schmelze auftritt, welche eine genauere Temperaturbestimmung fast zur Unmöglichkeit macht.

Auch bezüglich des Bodenkörpers, der — wie oben ausgeführt — in der Diskussion mit Smits eine große Rolle spielt, ergaben meine Versuche einige neue Anhaltspunkte, und zwar diejenigen Versuche, welche die Verdampfung der an Kohlenstoff gesättigten Eisenlösung zum Gegenstand hatten. Da bei diesen Versuchen etwa 50% des angewandten Eisens verdampft worden sind, mit denen nur ein ganz kleiner Teil des Kohlenstoffgehaltes der Lösung wegging, während der übrige Kohlenstoff in der Schmelze zurückblieb, so ist es klar, daß der vermeintliche neue Bodenkörper nur ein Carbid mit etwa 13% Kohlenstoff hätte sein können; dieses hätte sich durch eine besondere Beschaffenheit des Rückstandes von der Verdampfung doch wohl bemerkbar machen müssen. Der Rückstand bestand aber in Wirklichkeit aus einer graphitisch bröckligen Masse, durch setzt von einzelnen Metallkügelchen. Es wäre auch eine außerordentlich merkwürdige Erscheinung, wenn jenseits des Punktes *H*, wo die Schmelze erwiesenermaßen kohlenstoffärmer wird, sich aus dieser ein kohlenstoffreicheres Carbid ausscheiden würde, abgesehen davon, daß eine solche Ausscheidung in einem Graphittiegel zum Festwerden der ganzen Schmelze führen müßte, was aber niemals beobachtet worden ist. Die Versuche Wittorfs können in dieser Beziehung nur wenig beweisen, da dieser Forscher nicht in einem

homogene Temperaturfeld, sondern in einem starken Temperaturgefälle von der Mitte seines Tiegels nach den Rändern hin gearbeitet hat.

Da es mir nicht gelungen war, die nötige hohe Temperatur in meinem Ofen so lange aufrecht zu erhalten, bis alles Eisen verdampft war, bzw. festzustellen, nach welcher Zeit kein Eisen mehr verdampfte, und den Rückstand dann zu analysieren, so ist die im Diagramm gemachte Annahme, daß der Verdampfungsrückstand Graphit ist — so wahrscheinlich sie auch sonst wäre —, nicht bewiesen. Da aber die Natur des Verdampfungsrückstandes beim Mangan und Nickel als Graphit erwiesen ist, und da z. Z. noch gar keine Beobachtung dafür spricht, daß ein Carbid im Rückstand sei, so scheint es mir vollauf gerechtfertigt, den Verdampfungsrückstand als Graphit zu bezeichnen, solange nicht weiteres in dieser Beziehung erwiesen ist.

Die Linie YZ bildet danach also die Grenze zwischen Dampf und Graphit und Dampf und Schmelze; der Kohlenstoffgehalt des Dampfes bei Z mit 0.92 % aus der Schmelze mit der Zusammensetzung Y mit 7.54 % ist überraschend klein. Die Siedetemperatur des reinen Eisens X ist jedenfalls noch etwas zu niedrig gezeichnet; ebenso sind die Linien XY, XZ und ZW mehr nur der Vollständigkeit des Diagramms wegen gezeichnet, nicht aber um bezüglich des zahlenmäßigen Verlaufs dieser Linien Bestimmtes auszusagen.

IV. Zusammenfassung der Resultate der Arbeit.

Die Temperaturkonzentrationsdiagramme des Mangans, Nickels und Eisens mit dem Kohlenstoff wurden auf Grund bereits vorhandener Arbeiten und eigener Versuche, besonders in den höheren Temperaturgebieten vervollständigt.

Im einzelnen wurden bestimmt:

Die Siedetemperatur der reinen Metalle,

die Siedetemperatur der an Kohlenstoff gesättigten Metalle unter 30 mm Druck und

die Zusammensetzung der bei dieser sich entwickelnden Dämpfe; für die Bestimmung der letzteren wurden zwei Verfahren entwickelt, welche beim Mangan durch die völlige Übereinstimmung ihres Ergebnisses gegenseitig ihre Brauchbarkeit erwiesen, und welche auch beim Eisen und Nickel gut reproduzierbare Zahlen lieferten.

Ferner wurde bestimmt:

Bei dem System Mangan-Kohlenstoff:

Die Löslichkeit des Kohlenstoffes in flüssigem Metall zwischen 1200 und 1400°,

bei dem System Nickel-Kohlenstoff:

die Linie der beginnenden Ausscheidung der Mischkristalle:

die eutektische Linie und

die Lage des eutektischen Punktes.

Sodann wurden noch nachgeprüft:

die Löslichkeitslinie des flüssigen Nickels und Eisens für Kohlenstoff.

An neuen Apparaten mögen erwähnt werden:

Die etwas abgeänderte Form eines Apparates zur Konstanthaltung der beiden Enden des Thermoelentes auf 100°;

die Konstruktion eines Einbaues in den elektrischen Vakuumofen zur Aufnahme von Abkühlungskurven und zum Abschrecken der Schmelzen und

die Konstruktion einer besonderen Tiegelform zur Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes des Dampfes der siedenden an Kohlenstoff gesättigten Metalle.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von März 1912 bis November 1913 im Anorganischen und elektrochemischen Laboratorium der Königl. Techn. Hochschule zu Danzig ausgeführt.

Es sei mir gestattet auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. **Otto Ruff**

für die Anregung zu dieser Arbeit, seinen jederzeit gewährten Rat, sowie für die mir stets zuteil gewordene liebenswürdige Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

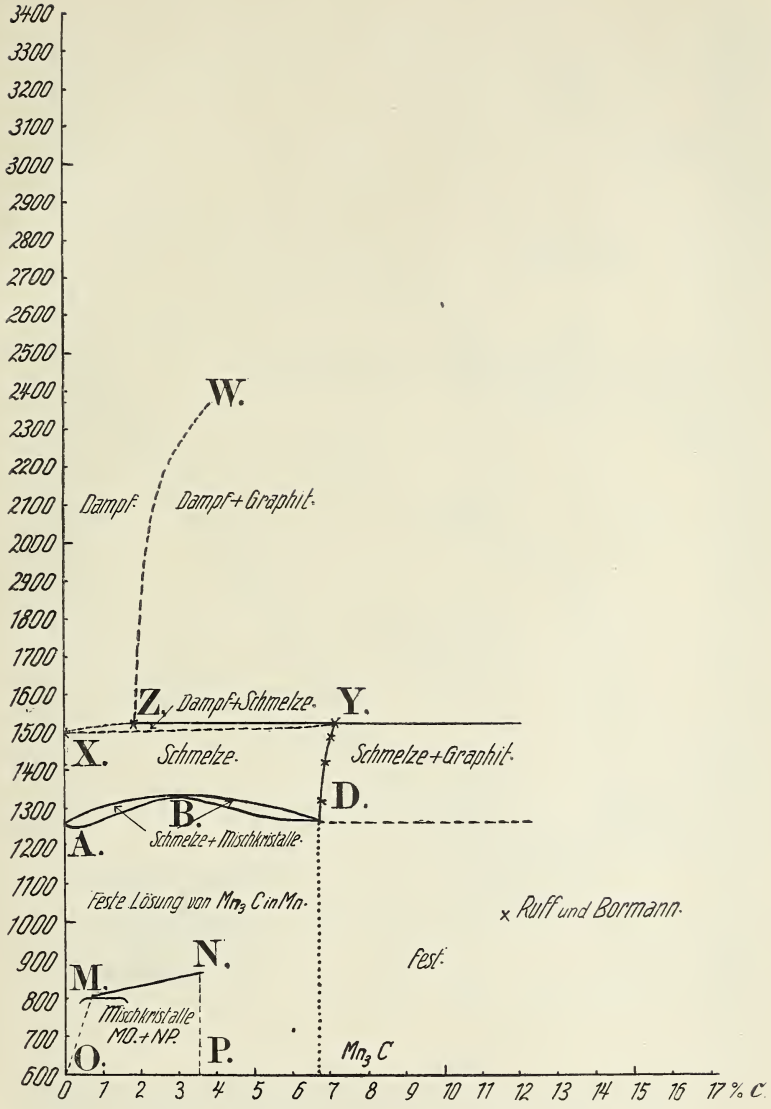


Diagramm 1.

System Mangan-Kohlenstoff (ca. 30 m/m Hg).

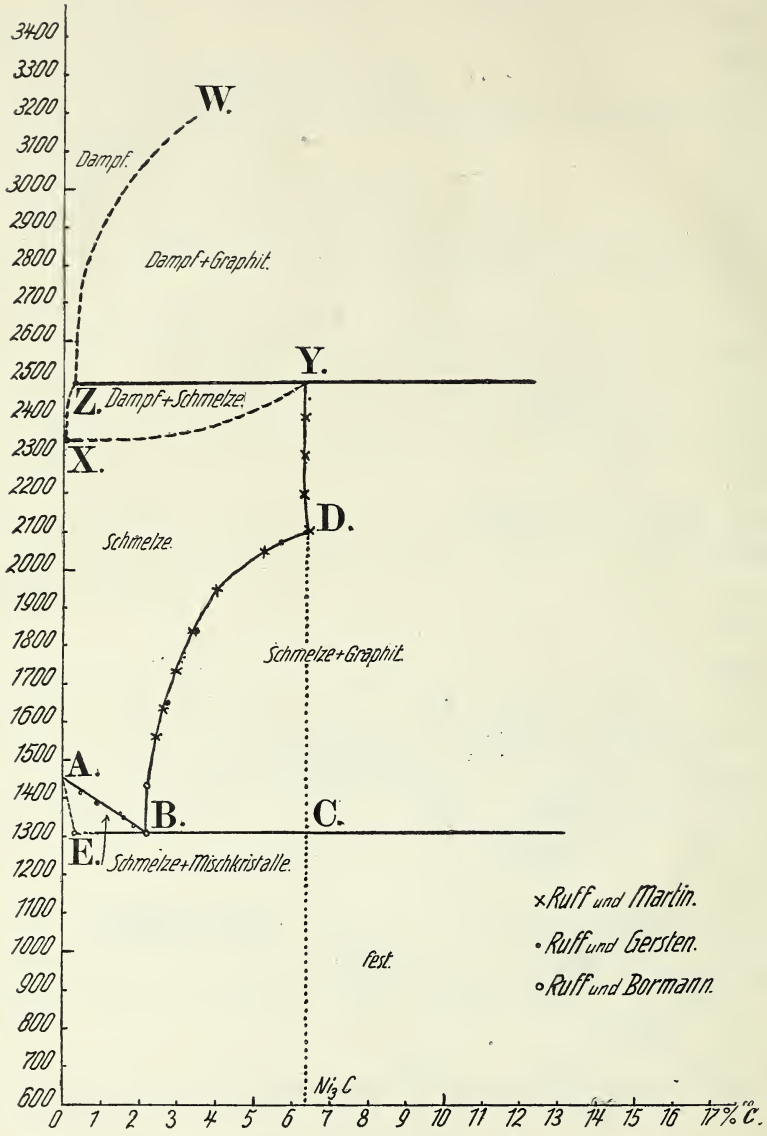


Diagramm 2.

System Nickel-Kohlenstoff (ca. 30 m/m Hg).

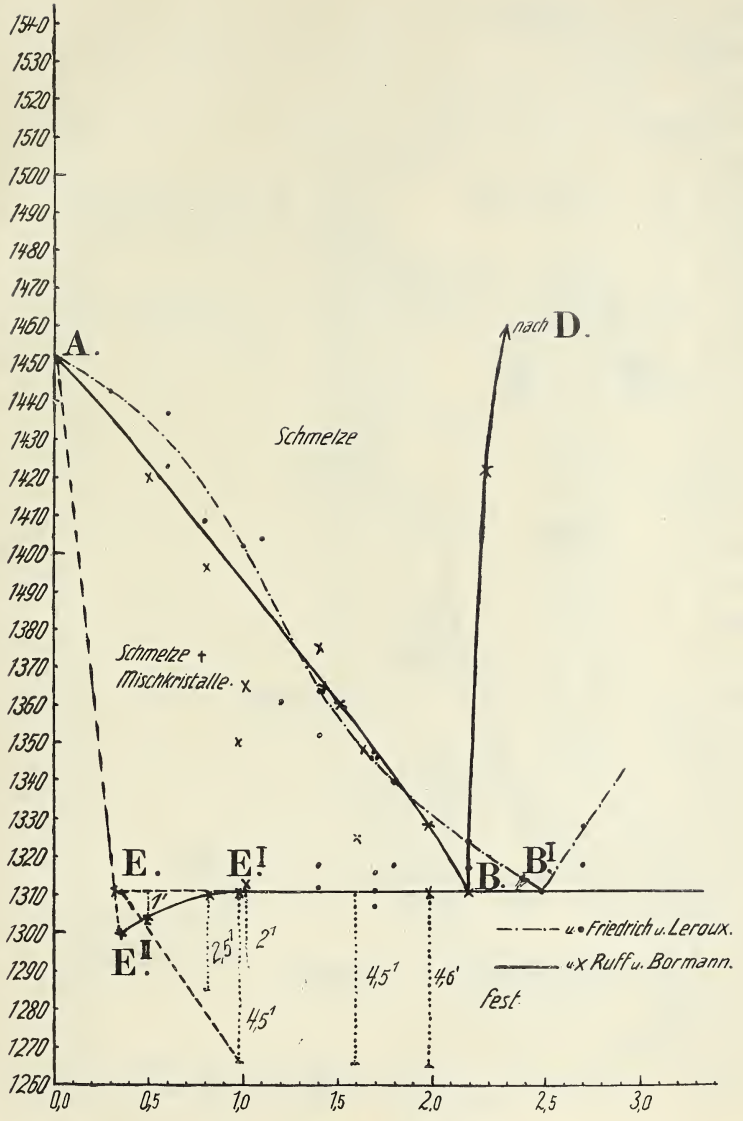


Diagramm 2a.

System Nickel-Kohlenstoff (Teildiagramm).

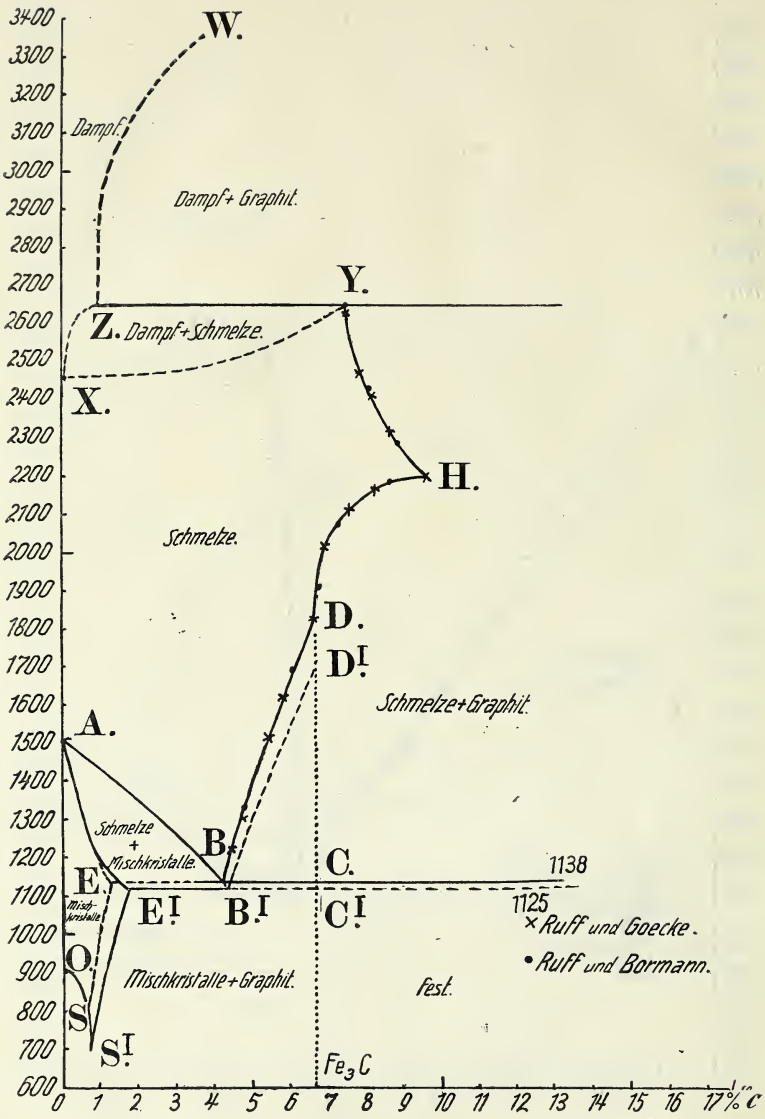
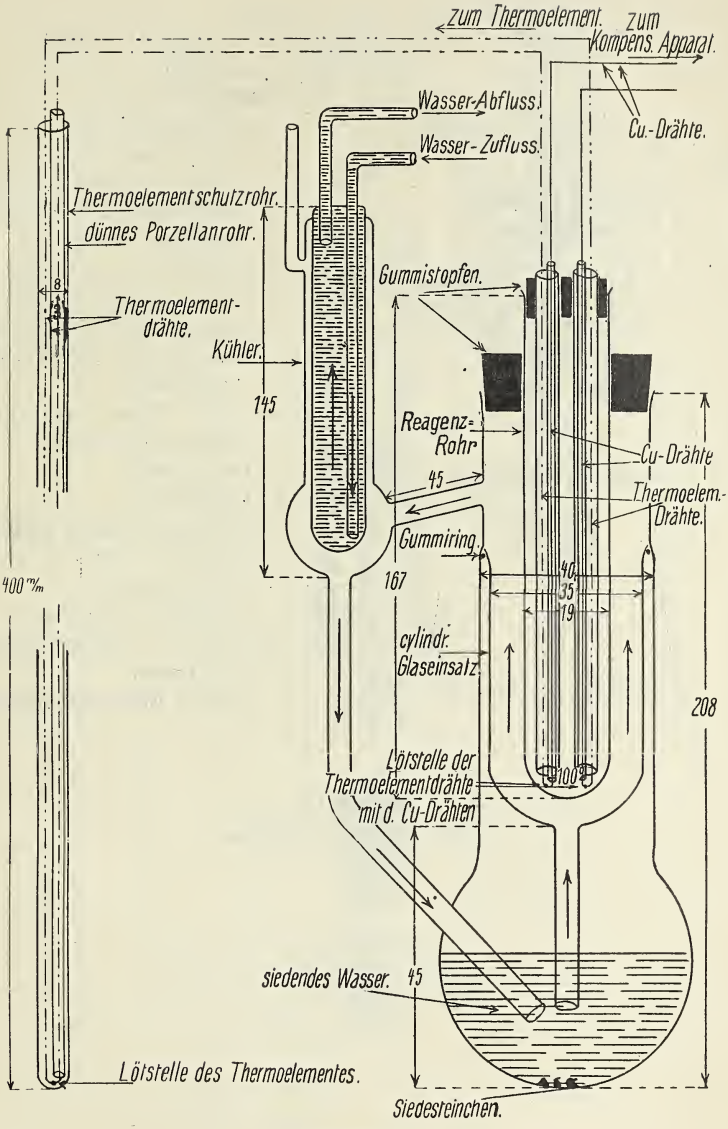


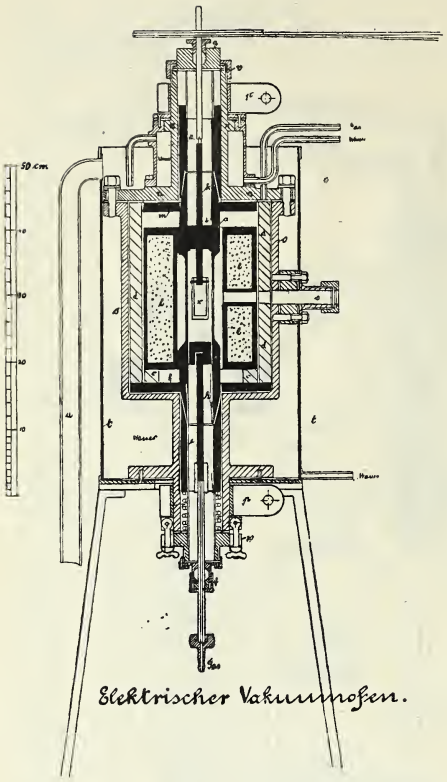
Diagramm 3.

System Eisen-Kohlenstoff (ca. 36 m/m Hg).



Skizze I.

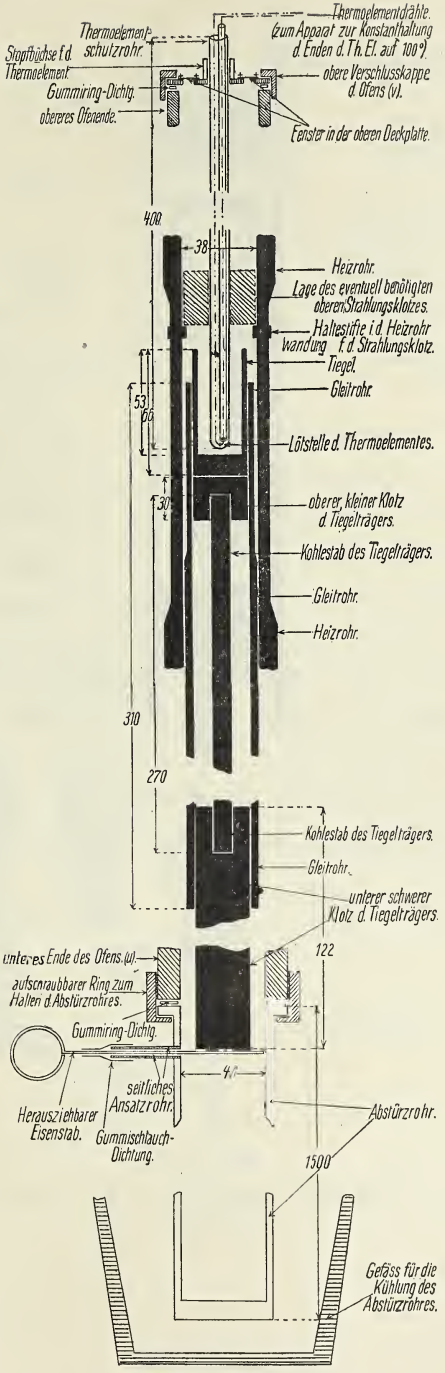
Thermoelement und Apparat zur Konstanthaltung der Enden des Thermoelementes auf 100°.



Erläuterungen.

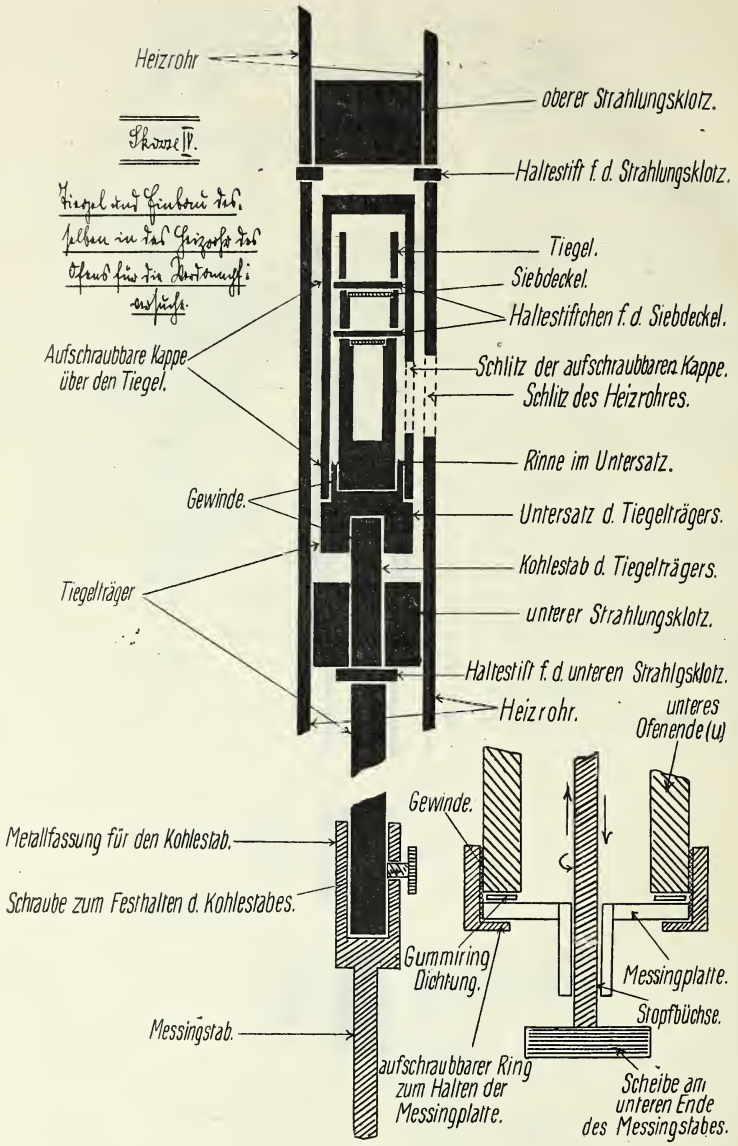
a Heizrohr.
b Strahlungskasten.
c Magnesitsteinchen.
d Schamottezylinder.
e untere und obere Elektrode.
f Stopfbüchse u. Verschluß zum Einsetzen der Tiegel.
g Stopfbüchse mit Rührer.
h i Stab mit Strahlungsklotz.
k, x Stab mit aufgehängtem Tiegel.
l Graphitplatte unter d. Strahlungskasten.
m Große Platte oberhalb des Strahlungskastens.
n Ofendeckel.
o Ofenmantel.
p Kabelanschlüsse d. Elektroden.
s Seitliches Fenster.
t Wassermantel.
u_1 Abflußrohr desselben.
u, v oberer u. unterer Verschluß des Ofens.
w unterer Elektrodenverschluß.

Skizze II.
Kohlerohrwiderstandsofen.



Skizze III.

Einbau in den Ofen zur Aufnahme von Abkühlungskurven und zum Abschrecken von Schmelzen.



Skizze IV.

Tiegel und Einbau desselben in das Heizrohr des Ofens für die Verdampfversuche.

Lebenslauf.

Am 25. April 1888 wurde ich, Hermann Georg Walter Bormann zu Dresden als Sohn des Bankprokuristen Georg Bormann und seiner Gemahlin Hedwig geb. Lamprecht, evangelisch-lutherischen Bekenntnisses geboren. Ich besuchte die Drei-König-Schule, Realgymnasium zu Dresden von Ostern 1898 bis Ostern 1907 und verließ dieselbe mit dem Zeugnis der Reife, um mich an der Königl. Techn. Hochschule zu Dresden dem Studium der Chemie zu widmen. Oktober 1909 verließ ich nach bestandenem Vorexamen die Königl. Techn. Hochschule zu Dresden und setzte meine Studien an der Königl. Techn. Hochschule zu Danzig fort; im März 1912 erwarb ich mir daselbst den Grad eines Diplom-Ingenieurs.

3 0112 073238443